

LE
MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI^e. — I^{re} PARTIE

CINQUANTE-HUITIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

58
1902
I

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes
et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques,
chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ARTH (Nancy).
AUZENAT (Paulilles).
BACH (Genève).
BERNARD (Belfort).
BIGOT (Paris).
BRUEL (Souillac).
BUISINE (Lille).
BUNGNER (Bar-le-Duc).
CAMPREDON (St-Nazaire).
CAZENEUVE (Lyon).
CHARON (Paris).
COMBES (Ch.) (Paris).
COPPET (de) (Bône).
DAUM (Nancy).
DUVILIER (Marseille).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMANN (Paris).

ELIASBERG (Minsk).
FRIDERICH (Genève).
GALL (Villers).
GASSMANN (D') (Mulhouse).
GEORGE (H.) (Genève).
GERBER (Clerm^t-Ferrand).
GIRARD (Ch.) (Paris).
GLOESS (P.) (Soleure).
GOURWITSCH (L.) (Thann).
GUÉDRAS (Paris).
GUILLET (L.) (Paris).
GRANDMOUGIN (Mulhouse).
GRANGER (Paris).
GUNTZ (Nancy).
HELD (Nancy).
HUBERT (D') (Béziers).
JANDRIER (Peace Dale R. I).

KIENLEN (Aix).
KLOBB (Nancy).
KONINCK (L. de) (Liège).
KORDA (Paris).
MARMIER (D') (Aix).
MATIGNON (Paris).
MICHEL (Mulhouse).
NAUDIN (Paris).
NIVIÈRE (Béziers).
NÖLTING (Mulhouse).
NUTH (D') (Paris).
PAGE (Ed.) (Lannoix-Roubaix).
PETIT (Nancy).
PFISTER (Lyon).
PRUD'HOMME (Paris).
RAVEAU (Paris).
RENARD (Rouen).

REVERDIN (Genève).
RUGGERI (Gênes).
SCHELL (Barcelone).
SIMON (L.) (Paris).
SEYEWETZ (Lyon).
SUAIS (Paris).
THABUIS (Paris).
TIFFENEAU (Paris).
TOMMASI (Paris).
TORTELLI (Gênes).
TOURNAYRE (Lubimoffski).
TRAUTMANN (Mulhouse).
VÈZES (Bordeaux).
VIGNON (Léo) (Lyon).
WAHL (Paris).
WILD (Mulhouse).
WILLENZ (M.) (Anvers).

Secrétaire de la Rédaction :

Marc MERLE

TOME CINQUANTE-HUITIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1902

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI^e. — I^{re} PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE D^R G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

WONTELL'S CATHARTIC

THE GREAT LAXATIVE

FOR

ALL AFFECTIONS OF THE BOWELS

AND FOR THE CURE OF CONSTIPATION

AND

ALL AFFECTIONS OF THE LIVER

WONTELL'S CATHARTIC is a purely vegetable preparation, and is the most powerful and reliable of all cathartics. It is adapted for all ages, and is the only one that can be taken without any danger to the health. It is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation, and is the only one that will cure the most violent cases of cholera.

It is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation. It is the only one that can be taken without any danger to the health, and is the only one that will cure the most violent cases of cholera.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

WONTELL'S CATHARTIC is the only one that will cure the most violent cases of cholera, and is the only one that will cure the most obstinate cases of constipation.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADEMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI^e — I^{re} PARTIE

Livraison 721

JANVIER

Année 1902

SUR LES PROPRIÉTÉS BASIQUES DE L'OXYGÈNE

Par MM. Ad. Baeyer et V. Villiger.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 2679.)

Le fait que des substances organiques exemptes d'azote et contenant de l'oxygène peuvent donner naissance à des composés salins, est connu depuis longtemps. Baeyer et Emile Fischer ⁽¹⁾ avaient préparé et analysé une combinaison de fluorescéine et d'acide sulfurique et une combinaison d'orcinephthaléine et d'acide chlorhydrique. Peu de temps après, Dale et Schorlemmer ⁽²⁾ décrivaient des composés d'aurine et d'acides. Dans leur mémoire, on lit : « L'aurine ne possède que des faibles propriétés acides et forme avec les bases des composés instables. Elle est, par contre, une base très prononcée et se combine aux acides pour former des sels qui sont très stables et cristallisent admirablement ». Ces auteurs ont examiné le chlorhydrate et le sulfate de cette base.

Claisen et Ponder ⁽³⁾ ont observé la formation d'un produit d'addition rouge et instable de dibenzalacétone et d'acide chlorhydrique. Wallach ⁽⁴⁾ a étudié de plus près les produits d'addition d'acides halogénés et de cinéol, dont la formation a été observée antérieurement. Enfin, A. G. Perkin ⁽⁵⁾ a décrit toute une série de composés salins de matières colorantes jaunes et montré que le groupe de la quercitrine qui dérive de la pyrone était particulièrement apte à former des composés salins.

Tandis que A. G. Perkin et les autres auteurs considéraient les composés en question, soit comme des combinaisons moléculaires, soit comme des combinaisons chimiques dans le sens usuel du mot, Collie et Tickle ⁽⁶⁾ ont cherché à expliquer la nature de ces composés par la tétratOMICITÉ de l'oxygène en énonçant l'hypothèse que, par rapport aux acides, l'oxygène pourrait fonctionner comme élément tétratOMIC de la même manière que l'azote devient pentatOMIC dans l'ammoniaque. Collie et Tickle ont donné à ces composés le nom de « sels d'oxonium ». Ils ont préparé des sels de la diméthylpyrone avec les acides halogénés, l'acide chloroplatinique, l'acide nitrique, l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide chloracétique, l'acide salicylique et l'acide picrique.

Au sujet de ces sels, ils s'expriment comme suit : « La tendance que l'oxygène manifeste à former des sels de composition définie et dans lesquels la tétratOMICITÉ de l'oxygène est évidente, ne peut être que faible. C'est pourquoi il ne sera possible d'isoler ces sels que dans des cas particulièrement favorables. La formation d'une chaîne de 5 atomes de carbone et d'un atome d'oxygène semble être un de ces cas favorables ». Ils attribuent, en conséquence, à l'atome d'oxygène de la diméthylpyrone la faculté de former des sels.

Au cours de nos recherches sur les peroxydes, nous avons eu à examiner la tétratOMICITÉ de l'oxygène. Après avoir répété les expériences de Collie et Tickle, nous avons acquis la certitude que les affinités de l'oxygène observées par ces auteurs pour les acides n'ont rien à voir à la formation des peroxydes.

Les peroxydes, comme par exemple le peroxyde diéthylique ($C^2H^5O.O C^2H^5$), n'ont pas la propriété de se combiner aux acides. Par contre, nous avons non seulement pu confirmer les obser-

(1) *Ann. der chemie*, t. CLXXXIII, pp. 27 et 68 (1876). — (2) *Ibid.*, t. CXCVI, p. 84 (1879).

(3) *Ibid.*, t. CCXXIII, p. 142 (1884). — (4) *Ibid.*, t. CCXLVI, p. 281 (1888).

(5) *Journal chem. society*, t. LXIX, p. 1439 (1896). — (6) *Journal Chemical society*, LXXV, p. 711 (1899).

vations de Collie et Tickle, mais nous avons encore trouvé que l'atome d'oxygène simple possède la propriété d'engendrer des sels, quelle que soit la forme des combinaisons organiques dans lesquelles il est engagé. Ce n'est pas seulement dans des cas particulièrement favorables, comme le pensent Collie et Tickle, que l'on réussit à obtenir des sels d'oxygène bien caractérisés; on y arrive, à peu d'exceptions près, dans tous les cas, si l'on a le soin de choisir l'acide approprié et d'opérer dans des conditions convenables.

I. — CONSTATATION DU FAIT QUE TOUTES LES CLASSES DE COMPOSÉS OXYGÉNÉS ORGANIQUES POSSÈDENT DES PROPRIÉTÉS BASIQUES.

Les composés oxygénés organiques, quelle que soit leur nature, se comportent comme bases avec les acides complexes et fournissent des sels cristallisés.

Diverses circonstances exagèrent la basicité de l'oxygène à tel point que même les acides ordinaires fournissent des sels bien cristallisés, comme c'est le cas, par exemple, du cinéol. Ces sels, de même que les sels des bases ammoniacales faibles, sont décomposés par l'eau. Mais lorsqu'une substance contient dans sa molécule des groupes agissant favorablement, la basicité de l'oxygène peut devenir tellement accentuée que les sels formés, comme par exemple ceux de la diméthylpyrone, peuvent être recristallisés dans l'eau. La solubilité de l'acide et de la base dans l'eau joue, en ce qui concerne la stabilité des sels par rapport à l'action de l'eau, le même rôle que dans le cas des sels ammoniacaux.

II. — LA COMPOSITION DES SELS D'OXYGÈNE CORRESPOND ENTIÈREMENT À CELLE DES SELS AMMONIACAUX.

Les sels d'oxygène possèdent une composition définie : à chaque ion d'hydrogène de l'acide correspond une molécule de la base. Les acides polyatomiques donnent des sels neutres ou acides; mais on n'a jamais observé que, pour un ion d'hydrogène, il y ait deux ou plusieurs molécules de base. Si la base est volatile, elle se vaporise à l'air, et il reste soit un sel acide, soit l'acide lui-même, exactement comme dans le cas de certains sels ammoniacaux.

III. — THÉORIE DE L'OXONIUM.

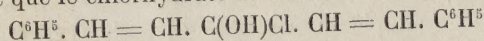
L'explication la plus simple de ces faits consistait à admettre, comme l'ont fait Collie et Tickle, que l'oxygène pouvait être diatomique et tétratomique de la même manière que l'azote est triatomique dans l'ammoniaque et pentatomique dans les sels d'ammonium. Toutefois, on n'a pas encore réussi à obtenir un hydroxyde de triméthylloxonium qui corresponde à l'hydroxyde de tétraméthylammonium, ou une substance analogue; nos expériences personnelles instituées dans cette voie ont également donné un résultat négatif. C'est ainsi que l'iode de méthyle est sans action sur la base oxygénée la plus forte, la diméthylpyrone; le sulfate diméthylé fournit bien avec celle-ci un sirop jaune, mais ce sirop ne renferme pas évidemment de diméthylsulfate de pyrone, vu qu'il donne avec l'ammoniac une base et que la potasse le décompose par contre en le colorant en rouge.

Cependant Kehrman (¹) a cherché à expliquer par la présence d'un oxygène tétratomique la constitution d'une classe de composés complexes qu'il a étudiée. Il attribue, par exemple, au bromure de diaminophénazoxonium la formule ci-contre. Mais, pour le moment, nous laisserons de côté ces substances complexes et nous nous bornerons à tirer, des propriétés générales des composés salins les plus simples, les considérations que l'on peut faire valoir pour et contre la théorie de l'oxonium.

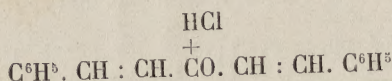
En dehors du fait que les sels des composés oxygénés sont constitués comme les sels d'ammonium, la théorie de l'oxonium s'appuie : 1° sur le fait que ces sels ne sauraient être conçus comme des dérivés de l'oxygène bivalent dans le sens de l'ancienne théorie des valences; 2° sur le fait que les causes qui augmentent ou diminuent la basicité de l'azote agissent dans le même sens sur la basicité de l'oxygène.

1° Les sels de l'oxygène ne sont pas des dérivés de l'oxygène bivalent dans le sens de l'ancienne théorie des valences.

Pour les sels de l'oxygène à simple liaison, cette thèse n'a pas besoin d'être démontrée. En ce qui concerne l'oxygène à double liaison, nous avons fait la preuve dans la partie expérimentale de ce travail, en montrant que le chlorhydrate de dibenzalacétone a pour formule, non pas :



mais :



(1) *Berichte*, t. XXXII, p. 2601.

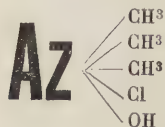
La manière dont se comportent avec les acides complexes les éthers, d'une part, et les cétones et les aldéhydes, d'autre part, milite décidément en faveur de cette thèse.

2° Les causes qui augmentent ordinairement la basicité de l'azote agissent dans le même sens sur la basicité de l'oxygène.

L'eau a-t-elle des propriétés basiques ? Nous sommes enclins à répondre à cette question par la négative. Il est vrai que les acides agissent sur l'eau et sont ionisés par celle-ci ; mais, jusqu'à présent, on n'a pas réussi à obtenir des combinaisons d'acides et d'eau, dont la composition corresponde à celle des sels ammoniacaux. L'eau de cristallisation ne saurait être considérée comme preuve à l'appui de la basicité de l'eau, vu que les corps chimiques les plus divers peuvent renfermer de l'eau de cristallisation en proportions très variables. L'eau est donc un composé neutre ; mais elle devient basique, lorsque son hydrogène est remplacé par des radicaux alcooliques : les propriétés basiques de ceux-ci sont transférées à l'oxygène de la même manière que l'introduction de radicaux alcooliques dans la molécule d'ammoniaque rend celle-ci plus basique. L'eau tient par conséquent le milieu entre l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, lequel a des propriétés acides. Par l'introduction de radicaux alcooliques, l'ammoniaque devient fortement basique, l'eau devient faiblement basique et l'hydrogène sulfuré devient neutre, vu que le sulfure d'éthyle ne se combine pas aux acides complexes. En fixant de nouveaux groupes alcooliques, la basicité de l'azote augmente encore, et le sulfure d'éthyle neutre se convertit en une base, l'hydroxyde de triéthylsulfonium. Il est à supposer que si l'on arrivait à préparer l'hydroxyde d'oxonium trois fois alcoylé, on aurait dans ce composé une base très vigoureuse. Le tableau suivant montre le rapport entre ces trois séries de composés :

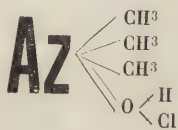
AzH^3 Base	OH^2 Neutre	SH^2 Acide
$Az(C^2H^5)^3$ Base forte	$O(C^2H^5)^2$ Base faible	$S(C^2H^5)^2$ Neutre
$Az(C^2H^5)^4OH$ Base très forte	$O(C^2H^5)^4$ Base hypothétique	$S(C^2H^5)^3OH$ Base

La théorie qui nous occupe est encore confirmée par les considérations que Willstätter ⁽¹⁾ développe sur la constitution des aminoxydes trialkoylés. Ce chimiste a trouvé que l'acide hypochloreux agissait sur les amines tertiaires avec élimination d'alcool et formation de chlorure d'amine dialcoylée. En admettant que l'action de l'acide hypochloreux aboutisse en premier lieu — comme dans le cas étudié par Braun ⁽²⁾ de l'action du cyanogène bromé sur les amines tertiaires, — à un produit d'addition, celui-ci doit répondre à la formule suivante :



Mais étant donné que ce produit d'addition hypothétique se décompose aussitôt formé, il ne saurait être identique au chlorhydrate d'oxyde de triméthylamine, qui est extrêmement stable. Willstätter dit à ce sujet ce qui suit :

« Les résultats de nos recherches rendent beaucoup plus probable la supposition que les dérivés des aminoxydes possèdent une autre constitution et que, dans ces composés, ce n'est pas à l'azote que se fait l'addition, mais bien à l'oxygène, qui passe alors à l'état tétratomique (voir les travaux de Collie et de Tickle, ainsi que ceux de Kehrmann). » Les sels des aminoxydes trialkoylés répondraient donc à la formule ci-contre :



Cette théorie s'accorde très bien avec les considérations exposées plus haut. Si les radicaux alcooliques n'augmentent que peu la basicité de l'oxygène, l'amine trialkoylée liée à l'oxygène doit l'augmenter dans une mesure beaucoup plus large, et il n'y a rien de surprenant à ce que les sels de l'oxonium revêtent le caractère de sels de bases fortes.

Notons en passant que ce sont ces considérations de Willstätter qui nous ont décidés à entreprendre le présent travail.

Tandis que l'introduction de groupes positifs, comme les radicaux alcooliques, dans l'eau rend l'oxygène de celle-ci basique, l'entrée de groupes négatifs, par exemple de groupes phényle, ne produit pas le même effet. Le phénol, la benzophénone, etc., ne forment pas de sels avec les acides. Il y a donc, sous ce rapport, analogie complète entre l'eau et l'ammoniaque, laquelle perd ses propriétés basiques par suite de l'introduction de groupes phényles dans la molécule. La diphenylamine est une base faible, la triphénylamine ne revêt plus le caractère de base.

Ce qui est très remarquable dans le cas de sels d'oxonium, c'est que l'état de tension dans lequel se trouve l'atome d'oxygène semble augmenter la basicité de celui-ci. C'est ainsi que le ci-

(1) *Berichte*, t. XXXIII, p. 1636. — (2) *Berichte*, t. XXXIII, p. 1438.

néol, qui est facilement décomposé par les acides, se distingue particulièrement par la facilité avec laquelle il forme des sels. De même, les cétones dans lesquelles l'oxygène est deux fois lié au carbone, sont des bases fortes. Il semble même que les doubles liaisons entre atomes de carbone, qui se trouvent au voisinage de l'atome d'oxygène, renforcent la basicité de celui-ci, ainsi qu'il ressort de la manière dont se comportent la benzalacétone, la dibenzalacétone et la diméthylpyrone, qui sont des bases fortes. C'est aussi à la même cause qu'il faut attribuer la basicité extraordinairement grande de certaines matières colorantes, comme les phtaléines et l'aurine, qui renferment un groupe quinoïdique.

Lorsqu'on se pose la question de savoir si le même phénomène se reproduit aussi chez les amines, on se trouve dans la perplexité à cause du manque de données expérimentales. Nous ne savons pas, par exemple, si l'allylamine est une base plus forte ou plus faible que la propylamine. On suppose généralement que, dans les matières colorantes dérivées de l'aniline, le groupe imide contenu dans le noyau quinoïdique est plus basique que le groupe amide.

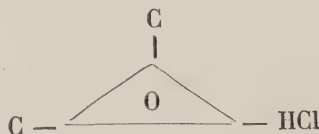
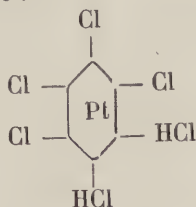
Dans ces conditions, il paraît indiqué d'ajourner la réponse à la question de savoir s'il existe sous ce rapport une différence entre les sels d'oxonium et les sels d'ammonium.

Il en est autrement d'un phénomène qui, nous le croyons, n'a pas encore été observé lors de la formation des sels d'ammonium. Il s'agit de l'influence du temps sur la formation des sels d'oxonium, influence qui suscite de graves objections à la théorie de l'oxonium.

D'après Collie et Tickle, le chlorhydrate de diméthylpyrone se dissout dans l'eau sans s'altérer. Mais si l'on traite la diméthylpyrone en solution aqueuse par son équivalent d'acide chlorhydrique, on a, non pas une solution de chlorhydrate de diméthylpyrone, mais un mélange d'acide diméthylpyrone et de diméthylpyrone. Le sel ne se forme que très lentement lorsqu'on évapore la diméthylpyrone avec un grand excès d'acide chlorhydrique. La diméthylpyrone se comporte donc, au point de vue de la formation des sels, comme un alcool tertiaire ou un hydrocarbure non saturé. Il doit par conséquent se passer quelque chose dans la molécule de la diméthylpyrone lors de la formation des sels. Cela ne peut pas être une élimination d'eau, car la substance cristallise sans eau de cristallisation. Involontairement, on pense à la formation de composés complexes qui, en règle générale, exige également du temps.

Mais si le chlorhydrate de diméthylpyrone appartient à la classe de composés complexes on ne saurait le considérer comme un sel d'oxonium et attribuer la tétratonicité à l'oxygène.

En envisageant les sels d'oxonium comme des composés complexes, on devrait assigner à l'oxygène deux valences ordinaires et une valence complexe. Cette valence complexe pourrait être échangée contre une molécule d'acide ou contre l'équivalent d'un acide monobasique. L'atome d'oxygène correspond par conséquent, au point de vue de la théorie de Werner, à la moitié d'un atome de platine :



La molécule d'acide chlorhydrique devrait alors pouvoir être remplacée, non seulement par des acides, mais encore par d'autres molécules. En effet, on connaît des composés de cette catégorie, comme par exemple, des bromures, des iodures, etc.

Cette hypothèse, qui a beaucoup pour elle, nous la plaçons à côté de la théorie de l'oxonium sans nous prononcer pour le moment définitivement pour l'une ou pour l'autre.

Sels de la double liaison éthylénique. — En dehors de l'influence du temps sur la formation des sels d'oxonium, l'observation que la double liaison éthylénique forme des sels dans les mêmes conditions que l'atome d'oxygène nous a donné beaucoup à réfléchir. Nous avons été conduits à ces expériences par les hypothèses que Thiele a énoncées sur la nature de la double liaison.

Dans une série de mémoires, Armstrong a émis l'avis que, dans les combinaisons chimiques, une partie de l'affinité reste toujours disponible, et Nef ⁽¹⁾ a dit quelque chose de semblable sur la double liaison. Après ces chimistes, Thiele ⁽²⁾ a donné une théorie plus précise de cette liaison.

On sait que Baeyer a comparé les propriétés de la double liaison à celles d'un ressort élastique qui, dans la double liaison, se trouve à l'état tendu. D'après lui, une certaine quantité d'énergie se trouve à l'état latent dans celle-ci, mais cette énergie ne peut apparaître que lorsque la liaison se rompt.

⁽¹⁾ *Ann. der chemie*, t. CCXCVIII, p. 202. — ⁽²⁾ *Ann. der chemie*, t. CCCVI, p. 87.

Thiele explique les propriétés de la double liaison en admettant que celle-ci porte, comme le veut aussi la théorie de la tension, sur deux valences, mais que ces deux valences ne sont pas mises en œuvre intégralement : il reste une portion de valence disponible — de même que dans le parallélogramme des forces — et cette portion de valence a été désignée par le nom de « valence partielle ». Celle-ci posséderait les propriétés d'une valence entière, en tant que deux valences partielles pourraient se saturer réciproquement dans les liaisons conjuguées ou doubles.

C'est de cette manière que Thiele explique l'addition dans la position 1,4 dans deux liaisons conjuguées.

On voit que ce que Baeyer a désigné par le nom de « tension » apparaît, dans la lumière de la théorie de Thiele, comme un « affaiblissement de valence », et pour devenir plausible, il ne manquait proprement dit à cette théorie que la possibilité de démontrer l'existence des valences partielles sans détruire du même coup les doubles liaisons.

Or, si une double liaison possède en réalité des valences partielles libres, on peut s'attendre à ce que celles-ci, de même que les valences de l'oxonium, soient à même de fixer les éléments des acides sans que la double liaison soit détruite. Il semble que c'est effectivement le cas. Si l'on traite l'amylène, le tétrahydrobenzène, le menthène ou le camphène par une solution de cobaltocyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme des composés solides qui ressemblent à s'y méprendre au sel d'oxonium et d'acide cobaltocyanhydrique. Ces composés n'ont pas encore été analysés et nous ne voulons pas tirer de leur formation des conclusions à longue portée. Nous nous bornerons à faire remarquer que si l'étude de ces composés conduit à admettre le fractionnement de la valence de carbone, le même fractionnement de la valence pourrait aussi être admis dans le cas de l'oxygène. Et, de même que de l'existence de ces composés, on ne saurait conclure à la pentatomicité ou à l'hexatomicité du carbone, il n'y aurait alors aucune nécessité d'attribuer à l'oxygène une valence supérieure à celle qu'on lui assigne actuellement. On pourrait alors oser énoncer l'hypothèse que l'oxygène ne possède que deux centres d'affinité, qui peuvent, suivant les circonstances, émettre deux ou plusieurs valences.

Nous ne nous cachons pas que cette hypothèse paraît quelque peu hasardée et recèle des dangers pour l'existence de notre théorie actuelle des valences qui est si simple. Mais nous ne devons pas avoir peur de poursuivre les idées de Thiele lorsqu'elles conduisent, comme cela a été le cas ici, à des découvertes surprenantes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons employé les acides complexes suivants : acide ferrocyanhydrique, acide ferricyanhydrique, acide cobalticyanhydrique, acide phosphotungstique et acide chloroplatinique. Ce sont les sels des trois premiers acides qui ont été principalement étudiés, vu qu'ils sont les plus faciles à obtenir. Il est à remarquer que quelques-unes des substances oxygénées, que nous désignerons par le nom de « bases oxygénées », se combinent directement à l'acide complexe en solution aqueuse, tandis que, dans la plupart des cas, il est nécessaire d'ajouter un acide minéral. A cet effet, nous employons des solutions de ferrocyanure de potassium, de ferricyanure de potassium ou de cobalticyanure de potassium traitées par l'acide chlorhydrique jusqu'à commencement de précipitation de l'acide complexe. Pour les recherches qualitatives, les solutions avaient la composition suivante :

I. — 5 grammes de ferrocyanure de potassium, 25 grammes d'eau et 25 grammes d'acide chlorhydrique à 20 %.

II. — 20 grammes de ferricyanure de potassium, 50 grammes d'eau, 60 grammes d'acide chlorhydrique concentré.

Le sel en solution aqueuse a été versé dans l'acide chlorhydrique, et le chlorure de potassium formé a été séparé par le filtre. C'est l'acide ferricyanhydrique qui manifeste la tendance la plus marquée à former des sels. Mais il présente l'inconvénient de se réduire facilement en présence d'acide chlorhydrique concentré.

III. — 3 grammes de cobalticyanure de potassium, 9 grammes d'eau, 9 grammes d'acide chlorhydrique concentré. L'acide cobalticyanhydrique ne forme pas des sels avec la même facilité que l'acide ferricyanhydrique, mais il offre sur celui-ci l'avantage d'être très stable et sur l'acide ferrocyanhydrique celui d'être beaucoup plus soluble, ce qui permet d'employer l'acide chlorhydrique à l'état concentré.

PREMIÈRE CLASSE. — ETHER

I. — Ether diéthylique. On sait que, d'après un procédé découvert par Porret⁽¹⁾ et modifié par Dollfus⁽²⁾, l'acide ferrocyanhydrique s'obtient en précipitant par l'éther une solution de ferrocyanure de potassium traitée par l'acide chlorhydrique. Ce précipité était toujours considéré comme étant formé par l'acide ferrocyanhydrique. En réalité, c'est un ferrocyanhydrate d'éther, ainsi qu'il ressort de la manière dont il se comporte à la dessiccation.

(1) *Schweigg.*, t. XXVI, p. 224. — (2) *Ann. der chemie*, t. LXIII, p. 224.

Les cristaux débarrassés du chlorure de potassium au moyen d'acide chlorhydrique contenant de l'éther, deviennent rapidement blancs et changent totalement d'aspect. L'analyse de ces cristaux n'a pu encore être effectuée jusqu'à présent, à cause de leur altérabilité, mais la nature saline des cristaux ne peut faire de doute en raison de l'analogie qu'offrent, sous ce rapport, d'autres éthers. La solution aqueuse de l'acide ferrocyanhydrique fournit d'ailleurs des cristaux avec l'éther, même sans le concours de l'acide chlorhydrique.

Le réactif ferricyanhydrique décrit plus haut donne avec l'éther une huile brune insoluble dans ce dissolvant. Après l'évaporation de l'éther en excès, l'huile laisse déposer de longues aiguilles qui se redissolvent lorsque l'éther a disparu entièrement.

Le réactif cobalticyanhydrique se comporte de la même manière et fournit de longues aiguilles plates et incolores.

Marignac avait observé que l'acide silicotungstique se dissout dans l'éther et fournit une solution qui n'est pas miscible en toute proportion à l'éther.

Drechsel (1) a fait la même observation sur l'acide phosphomolybdique et sur l'acide phosphotungstique et l'a utilisée pour préparer ces acides à l'état pur. Mais il considérait ces substances huileuses comme des solutions, tandis que, à juger par les faits qui seront exposés plus loin, elles étaient des combinaisons salines.

II. — L'éther *diisoamylique* ne forme pas de sel avec le réactif ferrocyanhydrique, mais il en engendre avec l'acide ferricyanhydrique et cobalticyanhydrique lorsqu'on ajoute aux réactifs une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique concentré. L'acide ferricyanhydrique n'a pas fourni de cristaux, mais le sel cobalticyanhydrique cristallisait en agrégats ressemblant au chlorure d'ammonium. Ce sel a été analysé. Pour l'obtenir, nous avons employé de l'acide cobalticyanhydrique pur préparé comme suit : Le composé cinéolique décrit plus loin et qui est très stable, a été traité par l'eau et épuisé par l'éther jusqu'à complète élimination du cinéol.

L'éther chassé, la solution d'acide cobalticyanhydrique a été traitée par l'éther diisoamylique et l'acide chlorhydrique concentré de manière à ce que le mélange cristallise sans que l'acide cobalticyanhydrique libre soit précipité. Pour éliminer cet acide en excès, les cristaux ont été broyés avec l'acide chlorhydrique à 30 % qui dissout l'acide cobalticyanhydrique sans attaquer le sel, et lavés avec le même acide sur une plaque de porcelaine dégourdie. Après avoir été abandonnée dans le vide d'un exsiccateur garni d'acide sulfurique, de chaux sodée et de paraffine, la combinaison présente une poudre blanche et sèche qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

0,2473 gr. de substance ont fourni 0,4173 gr. CO₂ et 0,1582 gr. H₂O
 0,2102 " " " 39,7 cc. d'azote (à 21° et 713 mm.)
 0,2552 " " " 0,0947 gr. CoSO₄
 0,1954 " " ont exigé 14,1 cc. d'eau de baryte décimale
 $C^{10}H^{22}O + H^3Co(CAz)^6 + 2H^2O = C^{16}H^{25}OAz^6Co + 2H^2O$

Trouvé : C.	46,02 %	H.	7,11 %	Az.	20,23 %	CO.	14,13 %	H ³ Co(CAz) ⁶ .	52,54 %
Théorie : C.	46,60 %	H.	7,04 %	Az.	20,39 %	CO.	14,32 %	H ³ Co(CAz) ⁶ .	52,91 %

L'eau décompose immédiatement ce sel.

III. — L'*anisol* donne avec le réactif ferricyanhydrique des tablettes hexagonales ; le phénétol donne des pellicules. La paraldéhyde fournit avec le réactif ferrocyanhydrique de grosses lames rhombiques qui se décomposent facilement.

DEUXIÈME CLASSE. — OXYDE D'ÉTHYLÈNE ET SUBSTANCES ANALOGUES.

I. — L'oxyde d'éthylène donne avec le réactif ferrocyanhydrique refroidi dans un mélange réfrigérant, une combinaison qui ressemble à de la glace et qui pourrait aussi être un hydrate d'oxyde d'éthylène. Broyée, cette combinaison s'est transformée en une poudre cristalline. La substance sera étudiée de plus près par une saison plus froide.

II. — *Cinéol*. — Le cinéol se distingue par la faculté qu'il a de former des sels cristallisés avec les acides ordinaires. Wallach (2) a décrit un bromhydrate et un chlorhydrate cristallisés. Il est à remarquer qu'il a aussi obtenu un bromure et un chlorure qu'il considérait comme des produits d'addition. La même cause préside probablement à la formation de ces produits et à celle des composés salins. On ne connaissait pas encore jusqu'à présent de combinaison de cinéol avec les acides oxygénés. C'est pourquoi la combinaison de cinéol avec l'acide phosphorique présente un certain intérêt.

Phosphate de cinéol. — On a broyé dans un mortier du cinéol avec un excès d'acide phosphorique sec et cristallisé. La masse gélatineuse se transforme par l'addition de ligroïne en une poudre blanche qui a été séchée sur une plaque poreuse et abandonnée dans l'exsiccateur sur de la paraffine. L'analyse a donné entre l'acide phosphorique et le cinéol le rapport de 1 : 1,14. Il est donc probable qu'au début, 2 molécules de cinéol étaient combinées à 1 molécule d'acide phos-

(1) *Berichte*, t. XX, p. 1412. — (2) *Ann. der chem.*, t. CCXXV, p. 297; t. CCXLVI, p. 280.

phorique et qu'une partie du cinéol s'est volatilisée. Nous avons voulu abandonner la substance dans l'exsiccateur jusqu'à poids constant, mais elle s'est liquéfiée en laissant un résidu d'acide phosphorique et d'hydrocarbures.

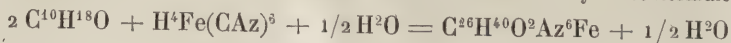
Analyse : 0,2925 gr. de substance ont donné 0,5334 gr. CO_2 et 0,2280 gr. H_2O
 » 0,4479 » » » 0,1814 » $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mg}^2$



Trouvé : C. . . 49,73 % H. . . 8,66 % H^3PO^4 . . . 35,76 %
 Théorie : C. . . 47,62 » H. . . 8,33 » H^3PO^4 . . . 38,89 »

Ferrocyanhydrate de cinéol. — Le cinéol se combine facilement à l'acide ferrocyanhydrique, même en solution aqueuse. 3,5 gr. d'acide ferrocyanhydrique ont été dissous dans 20 centimètres cubes d'eau, la solution a été additionnée de 50 centimètres cubes d'une solution à 10 % d'acide chlorhydrique et de 15 grammes de cinéol, et le mélange a été agité. La poudre blanche formée a été filtrée à la trompe, lavée à l'acide chlorhydrique étendu et séchée dans le vide de l'exsiccateur chargé d'acide sulfurique, de chaux sodée et de paraffine. L'analyse a donné des nombres qui correspondaient à 1 molécule d'acide ferrocyanhydrique, 2 molécules de cinéol et une demi d'eau. Si l'on avait abandonné la substance dans l'exsiccateur pendant un espace de temps plus prolongé, ce reste de l'eau de cristallisation aurait probablement aussi disparu.

0,3159 gr. de substance ont donné 0,6766 gr. CO_2 et 0,2212 gr. H_2O
 0,3046 » » » 45,2 cc. d'azote (à 21° et 719 mm.)
 0,4595 » » » 0,0703 Fe_2O_3
 0,2712 » » ont exigé 20,5 cc. d'eau de baryte décinormale.



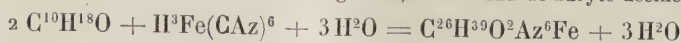
Trouvé : C. . 58,41 % H. 7,78 % Az. 16,03 % Fe. 10,71 % $\text{H}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6$. 40,82 %
 Théorie : C. . 58,54 » H. 7,69 » Az. 15,76 » F. 10,51 » $\text{H}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6$. 40,82 »

Pour décomposer cette combinaison, il faut une grande quantité d'eau.

Ferricyanhydrate de cinéol. — L'acide ferricyanhydrique se combine très facilement au cinéol. 5 grammes de ferricyanure de potassium dissous dans 15 grammes d'eau, 50 grammes d'une solution à 20 % d'acide chlorhydrique et 10 grammes de cinéol ont été agités ensemble. Si l'on ajoute l'acide chlorhydrique lentement, la substance cristallise en prismes aplatis jaunes. Après avoir été lavée à l'acide chlorhydrique étendu et séchée comme il a été indiqué plus haut, la substance a été analysée. Les nombres obtenus à l'analyse correspondaient à une combinaison formée de 2 molécules de cinéol + 1 molécule d'acide + 3 molécules H_2O .

La substance renfermait une petite quantité d'acide ferrocyanhydrique, comme conséquence, le titrage alcalimétrique a donné des nombres un peu au-dessus de la vérité.

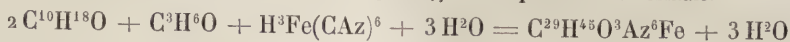
0,2862 gr. de substance ont donné 0,5714 gr. CO_2 et 0,2017 H_2O
 0,2641 » » » 36,7 cc. d'azote (à 21° et 718 mm.)
 0,3799 » » » 0,0533 Fe_2O_3
 0,3388 » » ont exigé 18,65 cc. d'eau de baryte décinormale.



Trouvé : C. . 54,45 % H. 7,83 % Az. 14,44 % Fe. 9,82 % $\text{H}^3\text{Fe}(\text{CAz})^6$. 34,45 %
 Théorie : C. . 54,07 » H. 8,80 » Az. 14,56 » Fe. 9,11 » $\text{H}^3\text{Fe}(\text{CAz})^6$. 37,26 »

Ferricyanhydrate de cinéol et d'acétone. — Le composé de cinéol préparé comme il a été décrit plus haut a été broyé à plusieurs reprises avec du cinéol dissous dans l'acétone (1 : 10) et le produit a été lavé. Après dessiccation dans le vide, la substance renfermait de l'acétone, ainsi qu'il ressort de l'analyse suivante :

0,3160 gr. de substance ont donné 0,6298 gr. CO_2 et 0,2313 gr. H_2O
 0,3230 » » » 0,0411 » Fe_2O_3
 0,2561 » » ont exigé 12,7 cc. de potasse décinormale.



Trouvé : C. . 54,36 % H. 8,13 % Fe. 8,91 % $\text{H}^3\text{Fe}(\text{CAz})^6$. 35,54 %
 Théorie : C. . 54,80 » H. 8,03 » Fe. 8,82 » $\text{H}^3\text{Fe}(\text{CAz})^6$. 33,86 »

Cobalticyanhydrate de cinéol. — Le réactif cobalticyanhydrique se combine facilement au cinéol pour former un composé qui cristallise en petites aiguilles incolores qui se prête admirablement à la préparation de l'acide cobalticyanhydrique pur.

L'épichlorhydrine n'a pas donné de sel avec les acides complexes. Par contre, le pinol a fourni avec l'acide ferrocyanhydrique un produit amorphe et avec l'acide ferricyanhydrique un composé cristallisant en aiguilles.

TOISIÈME CLASSE. — ALCOOLS

a) Alcools primaires.

Avec l'alcool éthylique nous n'avons pas obtenu de combinaison; par contre, l'alcool amylique a fourni des aiguilles avec le réactif ferricyanhydrique et une grande quantité d'acide chlorhydrique.

b) Alcools secondaires.

Le bornéol donne avec les trois acides des composés; lorsqu'on l'agite en solution benzénique avec le réactif. Le ferricyanhydrate cristallise en aiguilles.

Le cobalticyanhydrate de bornéol a été préparé comme il a été décrit plus haut et séché dans le vide pendant huit jours jusqu'à poids constant. Une portion de bornéol s'est apparemment volatilisée, puisque l'analyse a donné le rapport bornéol : acide cobalticyanhydrique = 1,81 : 1.

0,3164 gr. de substance	ont donné	0,6635 gr. CO ₂	et	0,2086 gr. H ₂ O
0,3307 »	»	»	»	52,6 cc. d'azote (à 22° et 716 mm.)
0,2817 »	»	»	»	0,0863 gr. COSO ₄



Trouvé : C.	57,14 %	H.	7,33 %	Az.	17,03 %	Co.	11,66 %
Théorie : C.	39,31 »	H.	7,41 »	Az.	15,97 »	Co.	11,22 »

Le menthol et le tétrahydrocarvéol fournissent avec le réactif ferricyanhydrique et l'acide chlorhydrique une poudre qui n'est pas nettement cristalline.

c) Alcools tertiaires.

Le triméthylcarbinol donne avec le réactif ferrocyanhydrique des aiguilles, par contre, l'alcool isobutylique isomère ne fournit rien.

L'hydrate d'amylène forme facilement des aiguilles avec le réactif ferrocyanhydrique. Cette propriété pourra être utilisée pour distinguer les alcools tertiaires.

QUATRIÈME CLASSE. — ACIDES

Nous n'avons pas obtenu de composés d'acides organiques et d'acides minéraux. Cependant, le bromhydrate d'acide acétique perbromé préparé par Steiner (1) semble appartenir à cette classe de composés.

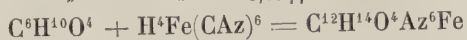
CINQUIÈME CLASSE. — ETHERS COMPOSÉS

Se combinent au réactif ferricyanhydrique en présence d'acide chlorhydrique : l'éther acétique (prismes aplatis), l'éther éthylique de l'acide benzoïque (aiguilles orangées), l'éther éthylique de l'acide oxalique (lames rhombiques), l'éther isoamylique de l'acide valériannique.

Le réactif ferrocyanhydrique ne donne rien avec l'éther acétique et l'éther benzoïque, et forme très facilement avec l'éther oxalique une combinaison qui cristallise en grosses lames rhombiques.

Ferrocyanhydrate d'éther oxalique. — Le sel a été préparé comme à l'ordinaire, lavé avec de l'acide chlorhydrique à 20 % et de la ligroïne et séché.

0,2805 gr. de substance	ont donné	0,4028 gr. CO ₂	et	0,1033 gr. H ₂ O
0,2474 »	»	»	»	0,0544 » Fe ₂ O ₃



Trouvé : C.	39,16 %	H.	4,13 %	Fe.	15,39 %
Théorie : C.	39,78 »	H.	3,87 »	Fe.	15,47 »

Cette substance est la plus belle et la plus stable du groupe entier.

Les lactones fournissent aussi des composés qui n'ont pas été étudiés de plus près.

SIXIÈME CLASSE. — ALDÉHYDES

L'oenanthol fournit une poudre cristalline avec le réactif ferrocyanhydrique, rien avec le réactif ferricyanhydrique.

L'aldéhyde benzoïque forme avec le réactif ferrocyanhydrique un composé amorphe, avec le réactif ferricyanhydrique, des aiguilles orangées qui se décolorent, avec le réactif cobalticyanhydrique, des prismes minces.

Cobalticyanhydrate d'aldéhyde benzoïque. — Le composé se colore en rouge par la dessiccation et donne à l'analyse des nombres peu précis.

Acide cobalticyanhydrique : aldéhyde benzoïque = 1 : 1,64.

L'aldéhyde cinnamique forme avec l'acide ferrocyanhydrique des tablettes rhombiques, avec l'acide ferricyanhydrique, une poudre cristalline.

En traitant l'aldéhyde cinnamique par l'acide chloroplatinique et saturant le produit obtenu

(1) *Berichte*, t. VII, p. 184.

par le gaz chlorhydrique à la température de 0°, on obtient un *chloroplatinate d'aldéhyde cinnamique* qui cristallise en prismes rouge orangé. Le composé n'a pu être analysé parce qu'il laisse déposer facilement du platine métallique. Le *nitrate d'aldéhyde cinnamique* préparé par Dumas et Peligot ⁽¹⁾ est bien le sel d'un composé oxygéné connu depuis le plus longtemps. La facilité de la salification s'explique dans ce cas par le fait que les valences partielles de la double liaison éthylénique transmettent leur puissance d'attraction à l'oxygène, fait qui se manifeste surtout dans le cas de la benzalacétone et dans celui de la diméthylpyrone.

SEPTIÈME CLASSE. — CÉTONES

La classe de cétones se caractérise par la facilité avec laquelle elle forme des sels. Parmi les cétones examinées, seule la benzophénone n'a pas donné de sel, probablement à cause de sa négativité trop accentuée. Comme nous l'avons montré plus haut, l'acétone se combine au cinéol et à l'acide ferricyanhydrique, pour former une sorte de sel double. Si, jusqu'à présent, nous ne sommes pas parvenus à isoler un sel simple d'acétone, la cause en réside probablement dans la trop grande solubilité de ces sels.

a) Cétones saturées ouvertes. — La *cétone diéthylique* donne avec le réactif ferrocyanhydrique des lamelles rhombiques, avec le réactif ferricyanhydrique, une poudre cristalline.

La *cétone dipropylique* fournit avec le réactif ferrocyanhydrique des lames cristallines irrégulières, avec le réactif ferricyanhydrique, un produit huileux.

L'*acétophénone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique des lamelles rhombiques et hexagonales, avec le réactif ferricyanhydrique, un composé amorphe.

b) Cétones saturées monocycliques. — La 1,3-*méthylcyclohexanone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre cristalline formée par de petits bâtonnets, avec le réactif ferricyanhydrique, même en présence de peu d'acide chlorhydrique, des aiguilles.

La *menthone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre indistinctement cristalline, avec le réactif ferricyanhydrique, de petites aiguilles.

La *tétrahydrocarvone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique de longues aiguilles, avec le réactif ferricyanhydrique, une poudre cristalline.

La *subérone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique de petits prismes, avec le réactif ferricyanhydrique, de petites aiguilles.

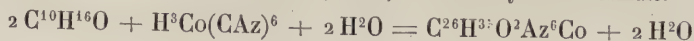
c) Dicétones saturées monocycliques. — Le *p-dicétohexaméthylène* dissous dans la benzine ne donne que des pellicules avec le réactif ferrocyanhydrique; par contre, avec l'acide phosphotungstique, il fournit une belle combinaison. Lorsqu'on mélange les deux substances en solution aqueuse concentrée, on obtient une bouillie de longues aiguilles qui cristallisent dans l'eau tiède, dans laquelle elles sont aisément solubles, en longues lames bien formées.

d) Cétones saturées dicycliques. — Le *camphre* donne, suivant Kékulé et Fleischer ⁽²⁾, avec l'acide iodhydrique un sel cristallin, facilement décomposable par l'eau et répondant à la formule $C^{10}H^{16}O + HI$; avec l'acide nitrique, le camphre donne, d'après Kachler ⁽³⁾, un sel huileux qui se décompose également sous l'action de l'eau. Kachler attribue à ce sel la formule $2C^{10}H^{16}O + Az^2O^3$ qui d'ailleurs est erronée et qui doit être remplacée par la formule $C^{10}H^{16}O + HAzO^3$. On connaît en outre, un bromure $C^{10}H^{16}O + 2Br$.

Le camphre, dissous dans la ligroïne, donne avec le réactif ferrocyanhydrique des pellicules amorphes, de même qu'avec le réactif ferricyanhydrique; avec le réactif cobalticyanhydrique, il donne de petites aiguilles.

Cobalticyanhydrate de camphre. — Une solution de camphre dans la benzine a été agitée pendant 2 heures avec le réactif cobalticyanhydrique, le précipité a été séparé par le filtre, lavé avec une solution à 20 % d'acide chlorhydrique et avec de la benzine et séché. Ainsi préparée, la substance présente une poudre blanche composée de petites aiguilles

0,2276 gr. de substance ont donné 0,4618 gr. CO_2 et 0,1772 gr. H_2O
 0,2694 » » » 38,4 cc. d'azote (à 21° et 718 mm.)
 0,2791 » » ont exigé 15,2 » de baryte décinormale.



Trouvé :	C.	55,34 %	H.	7,14 %	Az.	15,38 %	$H^3Co(CAz)^6$.	39,58 %
Théorie :	C.	52,51 »	H.	6,99 »	Az.	15,05 »	$H^3Co(CAz)^6$.	39,07 »

La *fenchone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique et le réactif ferricyanhydrique des composés amorphes.

La *carone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre amorphe, avec le réactif ferricyanhydrique, de fines aiguilles.

⁽¹⁾ Ann. der chemie, t. XIV, p. 65. — ⁽²⁾ Berichte, t. VI, p. 936. — ⁽³⁾ Ann. der chemie, t. CLIX, p. 283.

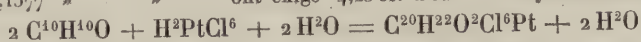
e) Cétones ouvertes non saturées. — L'oxyde de mésityle donne avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre cristalline, avec le réactif ferrocyanhydrique des pellicules amorphes.

La phorone donne avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre cristalline, avec le réactif ferricyanhydrique, des pellicules amorphes.

La benzalacétone donne avec le réactif ferrocyanhydrique et la benzine une poudre cristalline composée de petites tablettes, avec le réactif ferricyanhydrique, des pellicules amorphes. Avec l'acide chlorhydrique, elle se liquéfie en une huile et donne un chloroplatinate.

Chloroplatinate de benzalacétone. — 6 grammes d'une solution à 30 % d'acide chloroplatinique ont été traités par une solution de 2 grammes de benzalacétone dissoute dans une petite quantité d'éther et saturée à 0° de gaz chlorhydrique. Le composé s'obtient ainsi sous forme d'une bouillie de prismes fins jaune orangé qu'on étend sur une plaque poreuse, lave à l'acide chlorhydrique concentré et fait sécher dans le vide.

0,2286 gr. de substance ont donné 0,2627 gr. CO₂ et 0,0806 gr. H₂O
 0,1878 » » » 0,2176 » AgCl
 0,1716 » » » 0,0454 » Pt
 0,1577 » » ont exigé 4,25 cc. d'eau de baryte décinormale.



Trouvé :	C.	32,18 %	H.	3,92 %	Cl.	28,86 %	Pt.	26,46 %	H ² PtCl ⁶ .	55,12 %
Théorie :	C.	32,59 %	H.	3,53 %	Cl.	28,80 %	Pt.	26,37 %	H ² PtCl ⁶ .	55,46 %

La dibenzalacétone donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate rouge déjà décrit par Claisen et Ponder et qui se décompose facilement sous l'action de l'eau. Avec le réactif ferricyanhydrique, elle donne, en présence de benzine, des pellicules orangées, avec l'acide phosphotungstique et l'acide chlorhydrique en solution benzenique, une poudre rouge et amorphe.

Cétochlorure de dibenzalacétone C⁶H⁵CH : CHCH²CCl²CH : CHC⁶H⁵.

Etant donné que, chez les cétones, on pourrait admettre que la formation d'un sel — par exemple, celle d'un chlorhydrate, — fût la conséquence d'une combinaison chimique dans le sens de l'ancienne théorie des valences, c'est-à-dire, dans le cas qui nous occupe, de la formation d'une chlorhydrine, nous avons cherché à résoudre cette question par l'expérience.

Le chlorhydrate de dibenzalacétone possède une coloration rouge très intense. S'il était une chlorhydrine, le dichlorure correspondant devrait également être coloré en rouge. Mais, comme celui-ci est incolore, il en résulte que le chlorhydrate de dibenzalacétone n'est pas une chlorhydrine, mais un sel oxygéné. Cette conclusion s'accorde entièrement avec l'observation de Thiele, suivant laquelle les corps qui, comme la dibenzalacétone possèdent une double liaison entrecroisée, se caractérisent par une coloration intense.

La préparation du cétochlorure offrait de très grandes difficultés en raison de la tendance que le produit manifestait à se résinifier, surtout à l'état brut. Lorsqu'on fait agir le pentachlorure de phosphore sur la dibenzalacétone en solution étherée, il se forme une poudre d'un rouge intense qui est probablement formée par une combinaison de dibenzalacétone et de pentachlorure de phosphore et qui n'est plus attaquée par celui-ci. La substitution du chlore à l'oxygène réussit, par contre, assez bien, si l'on part du chlorhydrate.

5 grammes de dibenzalacétone réduite en poudre ont été traités par 25 grammes d'éther pur et complètement saturés par du gaz chlorhydrique sec à 0°. La cétone se transforme ainsi en une poudre rouge de chlorhydrate. Le produit est ensuite additionné de 5 grammes de chlorure de phosphore en poudre, et le mélange refroidi à la glace et mis à l'abri de l'humidité est agité jusqu'à ce que la poudre rouge soit à peu près entrée en solution, ce qui exige un quart d'heure environ. On décante la solution étherée que l'on reçoit dans 70 grammes d'acide chlorhydrique à 20 % bien refroidi. L'éther s'y dissout complètement en laissant une substance huileuse qui, lorsqu'on continue d'agiter, se prend en une masse cristalline presque incolore. Celle-ci est filtrée à la trompe et lavée à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique à 20 %. Pour éliminer l'huile qui adhérerait à la masse cristalline, le produit a été broyé avec un mélange d'acide acétique glacial et d'acide chlorhydrique, étendu sur une plaque poreuse et abandonné pendant peu de temps dans l'exsiccateur.

Pour purifier complètement la substance, on l'a dissoute dans de l'éther saturé d'acide chlorhydrique et éliminé la majeure partie du dissolvant en faisant passer sur la solution un courant d'anhydride carbonique sec. On a obtenu ainsi de grandes lames brillantes qui sont jaunes en présence d'acide chlorhydrique, mais qui deviennent complètement blanches dans le vide de l'exsiccateur. La substance a donné à l'analyse les nombres suivants :

0,2130 gr. de substance ont donné 0,5471 gr. CO₂ et 0,0974 gr. H₂O
 0,2265 » » » (après calcination avec de la chaux) 0,2247 gr. AgCl.
 Trouvé : C 70,05 % H 5,08 % Cl 24,54 %
 Théorie : C¹⁷H¹⁴Cl² 70,59 % H 4,84 % Cl 24,37 %

Le point de fusion de la substance est situé à 78° environ. Une fois fondue, la substance ne cristallise plus. Elle se résinifie à l'air, mais se conserve assez bien dans l'exsiccateur. En solution étherée elle n'est pas décomposée immédiatement par l'eau ou les alcalis aqueux et cristallise de nouveau de sa solution étherée. Elle réagit, par contre, instantanément avec l'acétate de potasse en solution acétique, et on peut de cette manière transformer de nouveau le chlorure en dibenzalacétone. 1 gramme de chlorure a été broyé avec une solution saturée d'acétate de potasse dans l'acide acétique glacial jusqu'à ce que la substance se soit dissoute. Le liquide incolore laisse déposer du chlorure de potassium. Si l'on fait bouillir pendant 5 minutes au moins, le liquide incolore prend une coloration de plus en plus jaune et se solidifie sous l'action de l'eau en une bouillie cristalline jaune de dibenzalacétone qui peut être obtenue facilement à l'état pur par recristallisation dans l'alcool. Point de fusion, 112°, 5.

Le chlorure réagit très énergiquement avec toute sorte de substances, mais nous n'avons pu isoler de composés cristallisables. A noter la coloration jaune que la substance prend en présence d'acide chlorhydrique et qui est due à la formation d'un chlorhydrate instable. Les deux atomes de chlore joueraient-ils dans la dibenzalacétone le rôle d'un atome d'oxygène ? Le chlorhydrate rouge de dibenzalacétone et le chlorhydrate jaune du cétochlorure seraient alors entre eux dans le rapport indiqué par les formules suivantes :



De nouvelles expériences sont nécessaires pour répondre à cette question.

f) Cétones monocycliques non saturées. — La *carvenone* donne avec le réactif ferrocyanhydrique des pellicules, avec le réactif ferricyanhydrique, de petites aiguilles.

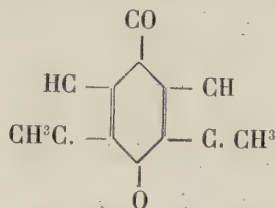
La *dihydrocarvene inactive* donne avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre cristalline composée de bâtonnets, avec le réactif ferricyanhydrique, pellicules amorphes.

La *carvene* donne avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre cristalline composée d'aiguilles, avec le réactif ferricyanhydrique, des pellicules amorphes.

g) Quinone. — La quinone se dissout dans l'acide phosphorique sirupeux et s'en précipite sous l'action de l'eau. Avec l'acide phosphotungstique, elle donne une poudre jaune clair lorsqu'on fait agir les deux corps l'un sur l'autre en solution acétique très concentrée. Si l'on chauffe le mélange jusqu'à complète solution, le liquide laisse déposer par le refroidissement de tablettes hexagonales de phosphotungstate de quinone. La formation de sels de quinone offre un intérêt particulier en ce sens que la formation de sels d'oxygène a été observée pour la première fois dans le cas de matières colorantes renfermant un groupe quinoïdique.

h) Diméthylpyrone. — Nous pouvons confirmer les observations de Collie et Tickle et y ajouter ce qui suit :

La diméthylpyrone donne en solution aqueuse avec le réactif ferrocyanhydrique une poudre cristalline peu soluble qui s'obtient aussi en traitant le chlorhydrate de pyrone par le ferrocyanure de potassium. Il se produit donc ici le phénomène de double décomposition. Lorsqu'on ajoute une solution de ferrocyanure de potassium à une solution concentrée de chlorhydrate de diméthylpyrone, il se dépose une poudre cristalline qui peut être recristallisée dans l'eau chaude dont elle se sépare en prismes jaunes et épais et en tablettes hexagonales. Avec le réactif cobalticyanhydrique, nous avons obtenu des tablettes rhombiques. L'acide phosphotungstique précipite la solution de diméthylpyrone ou de chlorhydrate de diméthylpyrone une poudre blanche presque insoluble qui, dissoute dans une grande quantité, cristallise en petites aiguilles.



D'après les faits exposés plus haut, on devrait s'attendre à ce que la diméthylpyrone fût un corps bibasique. C'est effectivement le cas. Traité par un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec, le chlorhydrate se liquéfie comme la dibenzalacétone. Comme le chlorhydrate employé contenait de l'eau de cristallisation, le composé huileux obtenu a été abandonné dans le vide sur de la chaux vive, ce qui l'a amené à cristalliser. Le titrage a donné des nombres qui étaient voisins de ceux exigés par un dichlorhydrate. Cette ex-

périence sera encore répétée. Collie et Tickle ont préparé un oxalate répondant à la formule $\text{C}^7\text{H}_8\text{O}^2 + \text{C}^2\text{H}_2\text{O}^2$ et qui correspond peut être à ce dichlorhydrate. La question de savoir si, dans les sels stables de la diméthylpyrone, l'acide est fixé par l'oxygène du carbonyle ou par l'oxygène qui réunit 2 atomes de carbone entre eux ne saurait encore être résolue d'une manière définitive. Le fait que le cinéol est doué de propriétés basiques accentuées milite en faveur de la supposition de Collie et Tickle, suivant laquelle c'est l'atome d'oxygène reliant 2 atomes de carbone entre eux qui possède les propriétés basiques.

DU MÉCANISME DE L'ACTION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE SUR L'ACIDE PERMANGANIQUE

Par M. A. Bach.

Pour expliquer le mécanisme de l'action du peroxyde d'hydrogène sur le permanganate de potasse en solution acide, deux hypothèses se trouvent en présence : l'hypothèse de M. Traube, suivant laquelle la réduction de l'acide permanganique par le peroxyde d'hydrogène serait due à l'*oxydabilité de l'hydrogène* de celui-ci, et l'hypothèse de M. Berthelot qui cherche à expliquer la réduction simultanée du peroxyde d'hydrogène et de l'acide permanganique par la formation d'un *trioxyde d'hydrogène* instable à la température ordinaire. Tandis que la première hypothèse manque totalement de base expérimentale, la seconde hypothèse s'appuie sur l'expérience bien connue, dans laquelle M. Berthelot a montré que le peroxyde d'hydrogène décolore, à la température de 12°, le permanganate de potasse en solution sulfurique, sans donner lieu à un dégagement notable d'oxygène. Jusqu'en ces derniers temps, cette expérience était généralement considérée comme concluante, de telle sorte que l'hypothèse de Traube ne comptait que de rares adhérents.

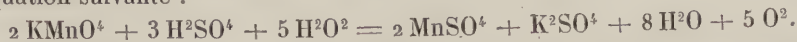
MM. Baeyer et Villiger ⁽¹⁾ ont répété dernièrement l'expérience de M. Berthelot et trouvé que le ralentissement du dégagement d'oxygène était dû, non pas à la formation d'un trioxyde d'hydrogène stable à basse température, mais simplement à un phénomène de sursaturation. Ils considèrent en conséquence l'hypothèse de M. Berthelot comme intenable, se rallient à l'hypothèse de Traube et disent : « En l'état actuel de nos connaissances, nous envisageons cette manière de voir (celle de Traube) comme s'accordant le mieux avec les faits connus et trouvons que les auteurs des traités élémentaires auraient raison de l'adopter. »

En présence de cette affirmation catégorique, je me permets de publier quelques observations qui tendent à montrer que, des deux hypothèses en question, ce n'est pas celle de Traube qui s'accorde le mieux avec les faits.

J'ai cherché à aborder la question par le côté expérimental et cela dans les conditions suivantes :

Les beaux travaux récemment publiés par MM. Baeyer et Villiger ont fait connaître une série de dérivés de peroxyde d'hydrogène, dont l'un — le peroxyde hydroéthylque $\text{H. O. O. C}^2\text{H}^5$ — semblait pouvoir fournir le moyen de vérifier par l'expérience l'hypothèse de Traube.

On sait que le peroxyde d'hydrogène réagit avec le permanganate de potasse en solution acide d'après l'équation suivante :



Il est évident que cette équation s'accorde tout aussi bien avec l'hypothèse de Traube qu'avec celle de M. Berthelot. Mais il en est tout autrement lorsqu'on emploie, à la place du peroxyde d'hydrogène, un peroxyde d'hydrogène monosubstitué qui, comme le peroxyde hydroéthylque $\text{H. O. O. C}^2\text{H}^5$, possède un radical inoxydable ou peu oxydable. Si l'hypothèse de Traube répond à la réalité, c'est-à-dire si l'action du peroxyde d'hydrogène sur le permanganate de potasse repose sur l'oxydation de l'hydrogène du peroxyde, le peroxyde hydroéthylque, qui ne contiendrait qu'un seul atome d'hydrogène oxydable, devrait exiger pour le titrage moitié autant de permanganate qu'une solution de peroxyde d'hydrogène contenant la même quantité d'oxygène actif. Par conséquent, lorsqu'on détermine dans des quantités exactement pesées de peroxyde hydroéthylque l'oxygène actif, d'abord, iodométriquement, ensuite, par titrage au moyen de permanganate de potasse, cette dernière opération devrait accuser — si l'hypothèse de Traube est-exacte — moitié autant d'oxygène actif que la détermination iodométrique. Naturellement, il est encore nécessaire de tenir compte de l'oxydation éventuelle du groupe éthyle dans le peroxyde hydroéthylque et de soustraire à la quantité de permanganate employée pour le titrage celle qui correspond à l'oxydation de l'éthyle ou des produits qui en dérivent.

Les expériences que j'ai instituées, en m'entourant de toutes les précautions voulues, avec le peroxyde hydroéthylque préparé et purifié d'après les indications de MM. Baeyer et Villiger ⁽²⁾, ont donné pour le dosage iodométrique de l'oxygène actif et pour le titrage au moyen de permanganate de potasse, des *valeurs à peu près égales*. Ces expériences paraissent donc infirmer complètement l'hypothèse de Traube et apporter une nouvelle preuve à l'appui de l'hypothèse de M. Berthelot. Mais l'étude plus approfondie de la réaction a démontré qu'on ne pouvait faire

(1) *Berichte*, t. XXXIII, p. 2488 (1900).

(2) *Berichte*, t. XXXIV, p. 738 (1901).

valoir le résultat obtenu ni contre l'hypothèse de Traube, ni pour celle de M. Berthelot. Voici pourquoi :

Lorsqu'on titre la solution de peroxyde hydroéthylique au moyen d'une solution de permanganate de potasse, on observe que la réaction entre ces deux substances ne s'accomplit, au début, qu'avec une extrême lenteur. Ce n'est qu'au bout de une à deux heures que la réduction du permanganate devient plus vive pour prendre finalement les mêmes allures que dans le cas de peroxyde d'hydrogène. Il était à supposer que le sulfate de manganèse formé jouait un rôle important dans l'accélération de la réduction du permanganate par le peroxyde hydroéthylique. En effet, en ajoutant à celui-ci dès le début du titrage une certaine quantité de sulfate de manganèse, j'ai constaté que la marche de la réaction était en tout point identique à celle qui a lieu entre le peroxyde d'hydrogène non substitué et le permanganate de potasse. Il était très probable qu'en présence de sulfate de manganèse, le peroxyde hydroéthylique subissait une hydrolyse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène et alcool éthylique, ce qui pouvait expliquer suffisamment le fait que le dosage iodométrique et le titrage de l'oxygène actif par le permanganate de potasse ont donné des valeurs approximativement égales. Les expériences avec le peroxyde hydroéthylique n'ont donc pas conduit au but que je poursuivais.

J'ai trouvé un meilleur point de repère dans l'observation que j'ai eu l'occasion de faire antérieurement ⁽¹⁾, à savoir : que le produit de l'action de l'acide sulfurique concentré ou même de l'acide sulfurique exempt d'eau sur le persulfate de potasse sec réduisait énergiquement avec mise en liberté d'oxygène l'anhydride permanganique dissous également dans l'acide sulfurique concentré ou exempt d'eau.

Ce produit renfermait un peroxyde d'hydrogène monosubstitué — l'acide monopersulfurique $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ — qui réduisait l'anhydride permanganique dans des conditions qui excluaient toute possibilité d'hydrolyse et de transformation en peroxyde d'hydrogène. D'après l'hypothèse de Traube, ce produit ne devrait exiger pour le titrage que moitié autant d'anhydride permanganique qu'une solution de peroxyde d'hydrogène contenant la même quantité d'oxygène actif.

Les expériences décrites antérieurement ⁽²⁾ ont été effectuées comme il suit :

0,4 gr. de persulfate de potasse contenant 0,02214 gr. d'oxygène actif ont été traités par l'acide sulfurique exempt d'eau, la solution a été titrée au moyen d'une solution d'anhydride permanganique dans l'acide sulfurique exempt d'eau, et l'oxygène dégagé a été recueilli sur du mercure.

Une solution de peroxyde contenant la même quantité d'oxygène actif aurait dû exiger 8,3 cc. de solution d'anhydride permanganique (1 centimètre cube = 0,0026450 gr.) et mettre en liberté, après le titrage, 30,8 cc. d'oxygène. En admettant, comme le veut l'hypothèse de Traube, que l'atome d'hydrogène du peroxyde d'hydrogène monosubstitué soit oxydé par l'anhydride permanganique, on aurait dû employer pour le titrage du produit 4,15 cc. de solution d'anhydride permanganique au lieu de 8,3 cc. et obtenir également 30,8 cc. d'oxygène, vu que d'après Traube, l'oxygène mis en liberté dans le titrage provient exclusivement du groupe $-\text{O}-\text{O}-$ du peroxyde, dont l'hydrogène est oxydé. En réalité, j'ai employé pour le titrage du produit 5 centimètres cubes de solution d'anhydride permanganique et recueilli 24,25 cc. d'oxygène (réduit à 0° et 760 millimètres). Le produit a donc exigé *plus* d'anhydride permanganique et fourni *moins* d'oxygène qu'il n'était à prévoir d'après l'hypothèse de Traube.

Ce déficit d'oxygène (6,55 cc.) montre déjà à lui seul que l'oxygène mis en liberté dans l'action du peroxyde d'hydrogène sur le permanganate de potasse ne provient pas exclusivement des groupes $-\text{O}-\text{O}-$ du peroxyde, car, dans l'espèce, la quantité d'oxygène dégagée aurait dû être indépendante de la quantité d'anhydride permanganique employée et s'élever à environ 30,8 cc.

Comme nous l'avons vu, le produit a exigé 5 centimètres cubes de solution d'anhydride permanganique au lieu de 8,3 cc., c'est-à-dire, 3,3 cc. de moins qu'une solution de peroxyde d'hydrogène renfermant la même quantité d'oxygène actif. Si maintenant on met en regard la quantité d'oxygène disponible contenue dans ces 3,3 cc. de solution d'anhydride permanganique employés en moins (0,008728 gr. = 6,05 cc. O) et le déficit d'oxygène constaté plus haut (6,55 cc.), on voit que les deux valeurs se couvrent presque complètement. *Le déficit d'oxygène est le corrélatif de la diminution de la quantité d'anhydride permanganique employée dans le titrage* ⁽³⁾.

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, p. 25, *Berichte*, 1900, p. 3111; 1901, p. 1520.

(2) *Loco citato*.

(3) La cause de cette diminution réside très probablement dans la formation d'un peracide suroxygéné — d'un dérivé de tétr oxyde d'hydrogène — formation qui a pour conséquence de rendre inactive une portion de l'oxygène actif, vu que les atomes de celui-ci s'unissent par groupes de 3 pour former des composés renfermant comme l'ozone une chaîne de trois atomes d'oxygène dont un seul actif.

Contrairement à l'hypothèse de Traube, l'oxygène mis en liberté dans l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide permanganique semble donc être fourni en parties égales par les deux corps, chaque atome d'oxygène actif du peroxyde s'unissant à un atome d'oxygène disponible de l'acide permanganique pour former une molécule d'oxygène, probablement avec production intermédiaire de trioxyde d'hydrogène.

Si l'on tient encore compte de ce que, pour le titrage de produit analysé, il a été employé plus d'anhydride permanganique qu'il n'en fallait pour l'oxydation d'un atome d'hydrogène, on sera obligé de reconnaître que le seul cas où l'hypothèse de Traube ait pu être soumise à l'épreuve expérimentale est décidément défavorable à cette hypothèse.

En passant en revue tous les faits relatifs à l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide permanganique, on arrivera nécessairement à la conclusion que l'hypothèse de M. Berthelot est beaucoup plus plausible et rationnelle que celle de Traube. Même en admettant que l'existence du trioxyde d'hydrogène ne soit pas démontrée par l'expérience de M. Berthelot, il ne s'ensuit nullement que son hypothèse soit fausse. On connaît nombre de réactions dans lesquelles il y a formation de produits intermédiaires que, jusqu'à présent, on n'a pas encore réussi à isoler. Comme sous tous les autres rapports, l'hypothèse de M. Berthelot semble être à l'abri d'objection, — on ne pourrait certainement pas en dire autant de l'hypothèse de Traube ⁽¹⁾ — on ne voit pas bien pourquoi celle-ci doit être préférée à celle-là.

Toutefois, aucune de ces deux hypothèses n'est encore mûre pour les traités élémentaires.

DOSAGE DU SILICIUM DANS LES FERRO-SILICIUMS A HAUTE TENEUR, AU MOYEN DU PEROXYDE DE SODIUM

Par M. le D^r Charles Ramorino.

L'usage du peroxyde de sodium pour la détermination du silicium dans le ferro-silicium à haute teneur (50 et plus pour cent) n'est pas encore appliqué dans la pratique du laboratoire à cause de la difficulté que présente l'emploi de ce composé chimique. La réaction qui a lieu, si l'on cherche à désagréger directement le ferro-silicium riche en silicium et en carbone, avec le peroxyde, est très violente, par suite de la puissante réaction exothermique qui prend naissance. Une réduction à subitement lieu, avec projections et perforation du creuset de platine. La réaction désagrégeante se produit, au contraire, d'une façon très calme et complète si l'on traite 0,500 gr. de ferro-silicium bien porphyrisé avec 10 grammes d'un mélange intime de carbonate de sodium et de potassium (formule de Fresenius, Analyse qualitative) avec 1 gramme de peroxyde de sodium en poudre. On chauffe lentement avec le chalumeau pour éviter toute projection. La désagréation est complète en peu de temps. On laisse refroidir sur une plaque d'acier poli, on traite dans une capsule de porcelaine avec de l'eau bouillante et après avec de l'acide chlorhydrique étendu. On lave bien le creuset de platine, on porte à siccité au bain-marie, après addition de 10 centimètres cubes d'acide nitrique et 2 grammes de chlorate de potassium. On chauffe enfin à l'étuve à air à la température de 110°C., on reprend avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et 200 centimètres cubes d'eau distillée : on fait bouillir, on filtre à la pompe et on lave avec de l'eau chaude, on sèche, calcine à la moufle, en creuset de platine. On a la silice parfaitement blanche. $\text{SiO}_2 \times 0,46667 = \text{silicium}$.

Cette méthode est la plus rapide avec les ferro-silicium très riches qui sont inattaquables par les acides et donne des résultats parfaitement concordants.

Dans la liqueur filtrée, on peut doser le manganèse pour la méthode volumétrique avec oxyde de zinc et permanganate titré et dans un autre dosage le soufre, avec la solution de chlorure de baryum.

Laboratoire de Fonderie et Aciérie,
Cornigliano Ligure,

(1) Admettre, comme le fait Traube, que le peroxyde d'hydrogène contient de l'hydrogène facilement oxydable lié directement à de l'oxygène actif, cela choque le sens commun.

DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE TOTAL DANS LES LIES ET LES TARTRES

Par M. A. Hubert.

Docteur ès-sciences, Directeur du Laboratoire œnologique et agricole de Béziers

A. — MÉTHODE EXACTE

La méthode classique pour le dosage de l'acide tartrique total est celle de Goldemberg et Gerbaumont qui, dans le cours de ces dernières années, a subi quelques modifications importantes.

A côté de ce procédé, il en existe un autre dû au Dr Carles, de Bordeaux : c'est le procédé dit à l'acétate de chaux qui donne d'excellents résultats. Il consiste dans la mise en liberté de l'acide tartrique que l'on transforme ensuite en tartrate de chaux et que l'on sèche et pèse.

Je ne comprends pas que cette méthode élégante et précise soit aussi peu employée ; son seul inconvénient est la dessiccation du tartrate de chaux qui est fort longue car la température ne peut s'élever au-dessus de 60° sans provoquer une décomposition du sel.

Dans tous les cas, comme elle est à peu près délaissée pour le procédé actuellement à la mode dit de « Goldemberg », je ne m'occuperai que de ce dernier.

La méthode de Goldemberg a subi trois modifications importantes que je vais décrire rapidement.

Première modification. — On fait bouillir le tartre ou la lie avec une solution de carbonate de potasse, pour transformer le tartrate acide de potasse et le tartrate de chaux en tartrate neutre de potasse. Un volume déterminé de cette solution filtrée est évaporé presque à sec au bain-marie, puis additionné d'acide acétique pour transformer le tartrate neutre en bitartrate de potasse. On ajoute alors de l'alcool fort dans lequel le bitartrate de potasse est insoluble, on filtre, on lave les cristaux à l'alcool, puis après dissolution on titre à la soude normale.

Comme les tartres et surtout les lies contiennent des impuretés qui faussent les résultats, on en tient compte jusqu'à un certain point en augmentant le volume du liquide. Ainsi, en opérant sur 3 grammes de matière dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes au lieu de compléter à 100, on le fait à 100,5 pour les tartres et à 101 pour les lies.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer combien cette correction est arbitraire ; en effet, comment peut-on fixer la limite où la matière analysée n'est plus un tartre et constitue une lie. Du reste, cette modification au procédé Goldemberg est actuellement abandonnée ou peu s'en faut, car outre les erreurs occasionnées par une correction aussi fantaisiste, les résultats qu'elle fournit sont de 0,5 à 2,0 % plus forts que la réalité.

Ce fait provient de ce que par l'ébullition avec un excès de carbonate de potasse, les produits de transformation du tannin, de la couleur, des matières pectiques, etc., agissent sur la solution titrée de soude et comptent ainsi comme tartre.

Deuxième modification. — Les lies et les tartres pulvérisés sont chauffés avec de l'acide chlorhydrique dilué ; puis la solution filtrée est traitée également à chaud par une quantité de carbonate de potasse neutralisant exactement ou avec un léger excès seulement, la solution acide. Le liquide filtré, évaporé à petit volume au bain-marie, est additionné d'acide acétique pour transformer le tartrate neutre de potasse en bitartrate, puis d'alcool fort ; pour le reste, on procède comme ci-dessus.

J'aurai l'occasion de revenir plus loin sur les corrections à faire subir aux résultats pour obtenir le chiffre réel, car elles sont les mêmes que dans la troisième modification.

Les inconvénients de cette méthode sont moindres que ceux de la précédente ; mais ils existent cependant. En effet, en attaquant la lie à chaud, il se dissout des matières qui rendent les filtrations subséquentes longues et difficiles.

Une autre cause d'erreur provient de la quantité parfois insuffisante de carbonate de potasse ; le résultat obtenu est alors trop faible.

Troisième modification. — 6 grammes de lies bien pulvérisées sont introduites dans un verre avec 9 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,10 de densité. On laisse digérer à froid pendant 2 heures en agitant de temps à autre ; puis on ajoute 9 centimètres cubes d'eau ; on laisse de nouveau digérer pendant 2 heures ; enfin on verse tout le contenu du verre dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, on complète au trait, on mélange, on filtre sur un filtre plissé et on mesure 50 centimètres cubes de liquide que l'on verse dans un vase à filtrations chaudes. On ajoute 18 centimètres cubes d'une solution de carbonate de potasse contenant 2 grammes de carbonate par 10 centimètres cubes. On fait bouillir pendant 10 minutes jusqu'à ce que le carbonate de chaux se soit précipité sous forme cristalline. On filtre dans une capsule de porcelaine en lavant le verre, le filtre et son contenu à l'eau bouillante jusqu'à neutralité.

Le liquide est concentré au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'occupe plus qu'un volume de 15 centimètres cubes environ. On additionne le liquide encore chaud, de 3 centimètres cubes d'acide acétique glacial. On agite pendant quelques minutes, puis on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool à 95°. On remue pour rendre le précipité cristallin ; on laisse déposer, on décante l'alcool sur un filtre sur lequel on fait également passer le précipité, puis on lave à l'alcool fort jusqu'à neutralité capsule, filtre et cristaux.

On place le filtre dans la capsule, on ajoute de l'eau, on fait bouillir, puis on titre avec de la soude demi-normale en présence de tournesol.

Le titre de la liqueur est déterminé au moyen de bitartrate de potasse chimiquement pur.

L'insoluble des lies occupe un volume dont il faut tenir compte. Pour cela, on déduit du résultat 0,7 pour un rendement de 20 % et au-dessous et $0,7 + (n \times 0,02)$ pour un rendement de $20 + n$ %.

Dans l'analyse des tartres bruts et des tartrates de chaux, on part de 3 grammes de matière et l'on ne fait pas de correction.

C'est cette dernière modification que l'on emploie maintenant, d'une façon générale, dans les laboratoires et l'industrie tartrière et c'est de quelques modifications et simplifications que j'y ai apportées que je vais parler.

Ainsi que je le disais plus haut : où finissent les lies, où commencent les tartres ? Il est d'autant plus difficile de le dire qu'il s'agit souvent de mélanges des deux matières. Fera-t-on la correction à 50 % d'acide tartrique et pas à 51 % ?

Il y a déjà une anomalie dans cette distinction, aussi le mieux est-il de la supprimer et de traiter lies et tartres de la même façon et cela d'autant plus que, sans analyse préalable et sans détermination de la teneur approximative du produit en tartrate de chaux et crème de tartre, on ne peut dire, même dans des cas non limites : c'est un tartre ou c'est une lie. Convenons donc de partir d'un même poids de matière dans *tous les cas*.

En opérant ainsi, on élimine une cause d'erreur, c'est vrai, mais pour en commettre une autre : on fera une correction trop forte pour les tartres qui ne laissent que peu de résidu et souvent insuffisante pour les lies qui en laissent beaucoup.

Il faut donc établir cette correction sur une autre base puisqu'elle induit en erreur.

Nous avons également une seconde raison de modifier la correction indiquée par Goldemberg et Geraumont. En effet, au-dessous de 20 gr., cette correction n'est plus proportionnelle au titre.

Ajoutons encore que deux produits de même titre peuvent avoir des doses d'insoluble très différentes et cependant la correction est la même.

Il faut donc que la méthode employée réalise deux conditions :

1° S'adapter aux analyses des tartres aussi bien qu'à celles des lies ; donc être générale.

2° Que la correction soit proportionnelle au résidu insoluble quelle que soit l'origine de la matière tartrique.

Comme nous l'avons déjà vu, la première condition est obtenue en partant du même poids de matière, quelle que soit sa nature six grammes dans l'espèce (et opérer dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes) ; on est ainsi plus certain d'avoir un échantillon moyen qu'en opérant sur 3 grammes seulement.

Quant à la seconde condition, on la remplit en déterminant le volume occupé par l'insoluble, on déduit ce chiffre du résultat proportionnellement au titre. Dans ces conditions, que l'on opère sur une matière tartrique riche ou pauvre, chargée ou non en insoluble, le résultat est toujours exact.

Cette détermination se fait aisément en filtrant la solution chlorhydrique de lie ou de tartre sur une éprouvette graduée de 200 centimètres cubes. Le filtre plissé (Laurent, Cornaille ou Berzelius) de 10 centimètres de diamètre retient environ 1 centimètre cube de solution. La différence entre la capacité de l'éprouvette et le volume du liquide auquel on a ajouté 1 centimètre cube pour la solution retenue par le filtre donnerait le volume de l'insoluble, si celui-ci ne retenait pas, lui aussi, un peu de liquide. L'expérience m'a montré que ce volume était à peu près égal à la moitié de la différence.

Soit A le volume occupé par le liquide filtré plus 1 centimètre cube.

B le titre trouvé en acide tartrique. Le pourcentage réel de la lie ou du tartre sera

$$= \frac{A + \left(\frac{200 - A}{2} \right)}{200} \times B.$$

Au lieu d'une éprouvette, on peut employer si l'on veut une plus grande précision un ballon jaugé de 200 centimètres cubes dont le col est divisé en 1/5 de centimètre cube, de 180 centimètres cubes à 200 centimètres cubes ; l'expérience m'ayant démontré que l'insoluble n'absorbait pas plus de 20 centimètres cubes de liquide pour 6 grammes de matière sèche.

Au lieu d'ajouter à la matière analysée de l'acide chlorhydrique dilué, puis de l'eau, j'emploie directement 20 centimètres cubes d'acide à 25 % (en volume) avec une digestion de 2 heures

qui peut être réduite à 1 heure seulement si l'on a soin de placer le ballon contenant le tartre et l'acide dans un agitateur mécanique (soit l'agitateur à turbine de Raabe, soit, si l'on a plusieurs dosages, celui de Güssefeld).

Un autre point important pour la dissolution complète de la matière tartrique, c'est sa pulvérisation. Il faut en effet qu'elle soit en poudre impalpable, telle que la donne un broyeur à boulets.

Si j'insiste sur la réduction de temps, c'est que la question est importante; en effet, en procédant comme je l'indique plus bas, on peut exécuter un dosage d'acide tartrique total en une demi-

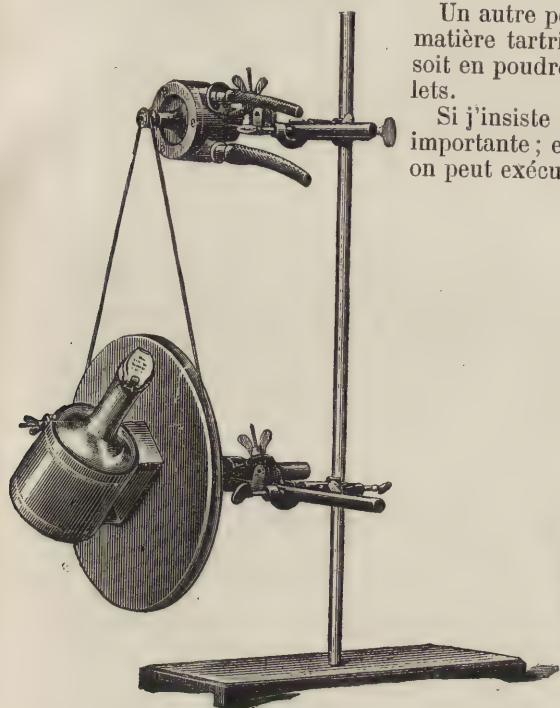


Fig. 1. — Agitateur à turbine de Raabe.

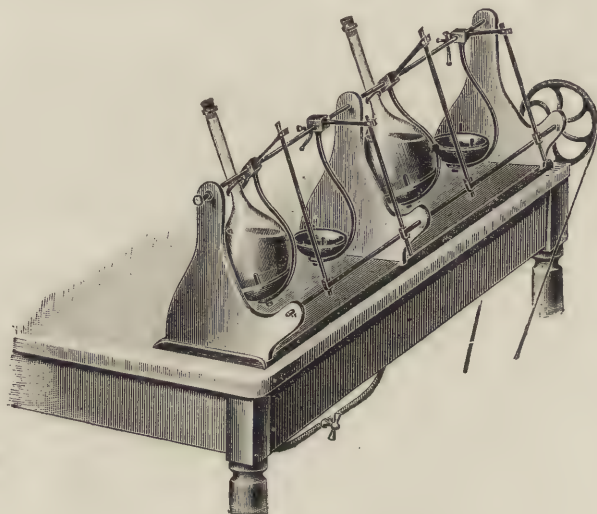


Fig. 2. — Agitateur de Güssefeld.

journée au plus; ce fait est du plus haut intérêt pour les négociants en tartre qui ont souvent besoin d'être fixés très rapidement.

Ces explications données, voici comment je procède pour l'analyse des tartres et des lies.

Modification Hubert. — 6 grammes de matière tartrique, pulvérisée au broyeur à boulet, sont mis à digérer *directement* dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes avec 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué à 25 % (en volume). On agite le ballon de façon à bien délayer la poudre; puis on le place dans l'agitateur mécanique pendant 1 heure. On complète au trait, on filtre sur un petit filtre plissé de 10 centimètres de diamètre placé sur une éprouvette de 200 centimètres cubes ou un ballon de même capacité, gradué, comme cela est indiqué plus haut.

On note le volume formé par le liquide filtré, puis on en prélève 50 centimètres cubes que l'on introduit dans un becher à bec de 200 centimètres cubes, en verre d'Iéna, qui renferme déjà 10 centimètres cubes d'une solution de carbonate de potasse à 36 % (plus commode à mesurer que 18 centimètres cubes).

Introduire le liquide peu à peu pour éviter un dégagement trop énergique de gaz et par suite des projections de gouttelettes.

(Il faut absolument verser d'abord la solution de carbonate de potasse, puis la solution tartrique; l'ébullition est ainsi plus régulière et on évite des soubresauts.)

On fait bouillir pendant 15 minutes et lorsque le carbonate de chaux formé est bien cristallin, on filtre à chaud sur un filtre rapide (N° 589¹) de Schleicher et Schüll, de 9 centimètres de diamètre. (Ces filtres sont très avantageux et permettent d'aller très vite.)

On reçoit le liquide filtré dans une capsule de porcelaine; on lave, filtre et becher, à l'eau distillée bouillante jusqu'à neutralité. On évapore au bain-marie le contenu de la capsule jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 10 centimètres cubes de liquide environ. On ajoute pendant qu'il est chaud 3 centimètres cubes d'acide acétique glacial, en agitant constamment, puis 100 centimètres cubes d'alcool à 95°, en continuant l'agitation.

On laisse reposer une demi-heure, puis on filtre à la trompe en lavant capsule, cristaux et filtre avec de l'alcool à 95° contenu dans une petite pissette.

Pour cette filtration on emploie un filtre rapide (N° 589¹) de Schleicher en remplaçant le cône en platine si peu commode par un filtre durci (N° 575) de la même maison.

Lorsque le liquide qui coule n'est plus acide et ne rougit plus le papier de tournesol sensible,

22 DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE TOTAL DANS LES LIES ET LES TARTRES

on arrête les lavages. Il faut ici faire attention, car vers la fin du lavage, le tournesol, tant qu'il est mouillé d'alcool, reste bleu, mais rougit légèrement en séchant; il faut continuer les lavages jusqu'à ce que, même sec, le tournesol reste bleu.

On sépare alors le filtre rapide de son support durci, on le place dans un entonnoir avec son précipité que l'on dissout à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que celle-ci ne coule plus acide.

On reçoit le liquide filtré dans la capsule qui a servi à l'évaporation.

On ajoute un peu d'eau et on chauffe pour dissoudre les cristaux qui ont pu échapper à la dissolution, puis on titre à la soude demi-normale en présence de phénolphthaléine.

Comme on l'a vu plus haut, on calcule le résultat d'après la formule

$$A + \left(\frac{200 - A}{2} \right) \times B.$$

Le tableau ci-dessous montre que cette formule donne des résultats plus exacts que la correction indiquée par Goldemberg et Geraumont et cela principalement dans les tartres. La première colonne donne les chiffres obtenus par extraction *complète* de la lie ou du tartre; la seconde ceux fournis par la formule Hubert et la troisième ceux donnés par la correction Goldemberg.

Titre apparent	Titre réel	Calculé avec formule Hubert	Calculé d'après Goldemberg et G.	Volume occupé par le liquide filtré
64,2	63,8	63,6	64,2	194 centim. cubes
71,4	71,0	71,2	71,4	197 »
59,9	59,5	59,3	59,9	194 »
14,0	13,4	13,5	13,3	183 »
11,8	11,2	11,4	11,1	184 »
15,0	14,0	14,4	14,3	183 »
22,4	20,9	21,7	21,7	186 »
12,5	12,2	12,1	11,8	184 »
31,1	30,0	30,3	30,2	188 »
23,2	21,6	22,3	22,4	182 »
16,9	16,6	16,2	16,2	181 »
28,8	28,0	27,9	27,9	186 »
12,6	12,2	12,1	11,9	182 »
18,9	17,6	18,1	18,2	182 »
15,0	14,9	14,4	14,3	183 »
64,0	61,7	61,6	62,4	183 »
59,4	58,1	57,3	59,4	184 »
74,3	74,1	74,1	74,3	197 »
62,0	61,7	61,5	62,0	195 »

B. — MÉTHODE APPROXIMATIVE DITE RAPIDE

Plusieurs marchands de tartre m'ayant, à maintes reprises, demandé une méthode approximative leur permettant de se renseigner rapidement sur la teneur en acide tartrique total d'une lie ou d'un sablon; j'ai utilisé la marche suivante :



Fig. 3. — Tartrimètre Hubert

J'ai fait exécuter une série de tubes (fig. 3) bouchés à l'émeri et portant deux sortes de divisions :

- 1° Un trait à 50 cent. cubes, puis de 10 cent. cubes en 10 centimètres cubes jusqu'à 100.
- 2° La partie étroite porte 50 divisions données par l'expérience. C'est-à-dire que le trait 50 a été donné par la hauteur du dépôt fourni par une lie titrant 50 % d'acide tartrique total. Ce trait obtenu, on a divisé le tube en 50 parties égales.

On pèse 20 grammes de lie ou de tartre bien pulvérisé que l'on introduit dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes avec 50 centimètres cubes d'eau; on délaie bien en agitant le ballon, puis on ajoute 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On laisse digérer 1 heure en agitant de temps à autre; on complète au trait, on mélange, puis on filtre sur un filtre plissé.

On verse la solution dans le tube jusqu'au trait 50; puis une solution saturée d'acétate de chaux jusqu'au trait 60, on agite pendant quelques secondes, puis on ajoute de l'acétate de chaux jusqu'au trait 70, on agite à nouveau et ainsi de suite jusqu'à 100. On laisse alors déposer.

La hauteur du dépôt donne directement la teneur en acide tartrique total.

Lorsque quelques cristaux adhèrent aux parois du tube, on les fait tomber avec une baguette de verre munie d'un capuchon de caoutchouc.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE ET ÉLECTROCHIMIE

Fabrication de l'acide nitrique.

Par M. C. H. Volney.

(The Journal of the Society of Chemical Industry, 1901, p. 544).

L'augmentation de la consommation d'acide nitrique concentré qui s'est produite pendant les derniers trente ans, a eu pour conséquence d'améliorer les procédés de fabrication de cet acide.

La production d'acide nitrique au moyen de nitrate de soude et d'acide sulfurique a toujours été considérée comme une opération très simple, et dès 1870, la condensation a été effectuée par réfrigération à l'air dans de grandes bouteilles de Woulfe ou dans des tourilles en grès. Plus tard, on a commencé à introduire dans les fabriques la réfrigération à l'eau, et les principaux perfectionnements apportés dans cette industrie portaient presque exclusivement sur les appareils condenseurs.

En passant en revue la littérature de cette question, nous trouvons que le perfectionnement de ces appareils marchait de pair avec les progrès réalisés dans la fabrication des appareils en grès pour usages chimiques. Des appareils composés de séries de tuyaux, des récipients, des tours, pour condenser et régénérer les vapeurs acides ont été construits avec un degré de perfection jugé jusqu'alors impossible; d'autre part, les matériaux employés pour la construction de ces appareils ont été améliorés d'une manière remarquable au point de vue de leur résistance à l'action des vapeurs acides et de celle de la chaleur. On peut dire que la bouteille de Woulfe ou la tourille qui occupaient naguère une place tellement en vue dans la fabrique, ont presque complètement disparu de l'installation moderne; elles ne sont plus employées que comme récipients pour l'acide condensé.

Depuis l'époque où la réfrigération à l'eau a été reconnue supérieure à la réfrigération à l'air, les formes des appareils, la distribution des tuyaux et des récipients, en général, tous les détails nécessaires pour augmenter l'efficacité de l'appareil dans son ensemble, ont subi des modifications successives, et l'appareil employé pour la condensation des vapeurs nitreuses n'est plus ce qu'il a été jadis.

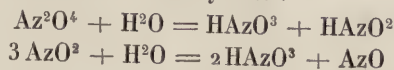
Une installation moderne pour la fabrication de l'acide nitrique comprend un système de réfrigérants à eau combiné à un appareil de réfrigération par l'air et à une tour de régénération. Cette dernière est généralement munie de pompes, à l'aide desquelles le liquide est constamment ramené à la partie supérieure de la tour et absorbe de plus en plus les vapeurs acides en descendant. De cette manière, on peut obtenir un acide de 1,38 de densité ou même un acide plus concentré.

Les cornues ont à peine subi quelques modifications. Elles sont toujours en fonte, et les formes et les dimensions qu'on leur donne varient suivant les idées du constructeur de l'appareil. On les fait actuellement de dimensions plus grandes qu'auparavant, de façon à ce qu'une demi-tonne de salpêtre ou plus puisse être décomposée à la fois. Elles sont munies d'une ouverture pour l'écoulement du bisulfate acide liquide.

En ce qui concerne le mode de décomposition, les progrès réalisés pendant les dernières trente années ne sont pas bien marqués. Les quantités de matériaux, c'est-à-dire les proportions respectives de nitrate de soude et d'acide sulfurique, de même que la concentration de celui-ci, et le mode de traitement du mélange dans la cornue n'ont subi que des modifications insignifiantes. Si, dans cette note, je me propose de discuter quelques-uns des procédés préconisés pour la fabrication de l'acide nitrique, c'est en raison de l'importance qui est attachée à tel ou tel perfectionnement, soit par la littérature des brevets, soit par les auteurs de différents articles de journaux ou traités.

Depuis 1890, de nombreuses données ont été accumulées en ce qui concerne les appareils condenseurs. La substitution, proposée par Oscar Guttman⁽¹⁾, de tuyaux aux tourilles s'est développée graduellement, et après avoir combiné son système de tuyaux refroidis par l'eau aux tours Lunge-Rohrmann pour la condensation de l'acide, Guttman a pu se rendre compte du fonctionnement de son système sur un grand nombre de fabriques érigées sur une grande échelle en Europe. Les résultats publiés accusent des rendements surprenants, soit 28 % de monohydrate et 2 % d'acide de 1,40 de densité venant des tours. Les résultats économiques sont également très satisfaisants, la production de 3,5 kil. de monohydrate n'exigeant que 1 kilogramme de houille. Comme les tours condensaient la presque totalité des vapeurs nitreuses, le procédé réalisait dans la perfection le but qu'il poursuivait.

Frasch, Diterle, Rohrmann et autres⁽²⁾ ont proposé et réalisé des procédés pour la fabrication d'acide nitrique concentré et exempt d'oxydes d'azote, de chlorures, etc., par condensation partielle. L'élimination du peroxyde d'azote (Az^2O^4) se produit toujours par l'addition d'eau au monohydrate, et le résultat final dépend de la température à laquelle sont exposés les liquides ou les gaz. Mais l'acide formé contiendra de l'oxyde d'azote à côté de monohydrate :



(1) *Zeitschr. für Angewandte Chemie*, 1890, p. 507 et 700.

(2) *Br. allemands* 82573 (1894); 85240 (1896).

En présence d'oxygène atmosphérique, l'oxyde d'azote se transforme de nouveau en peroxyde, de sorte qu'en dernier lieu, on n'aura que de l'acide nitrique. On admet cependant que, rapidement refroidi et condensé, le monohydrate se liquéfie sans absorber de quantités notables de composés oxygénés de l'azote et, d'après les résultats publiés, les systèmes Guttman, Lunge-Rohrmann, Bettenhausen, Griesheim, etc., fonctionnent à ce point de vue d'une manière très satisfaisante. Mais ces systèmes sont très compliqués, et les matériaux employés pour la construction des appareils ne manqueront pas de soulever des objections dans la pratique.

La matière première qui constitue la source de la totalité d'acide nitrique employé dans les arts et les manufactures, est toujours le nitrate de soude et la vieille théorie de la décomposition de ce sel par l'acide sulfurique en sulfate acide et acide nitrique est encore généralement acceptée. On a cherché à améliorer cette décomposition en employant les polysulfates résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude. J'y reviendrai plus loin.

Des perfectionnements à l'appareil pour la décomposition du nitrate ont été apportés par Guttman et Valentiner. Le premier ⁽¹⁾ intercale une soufflerie à air chaud entre les tuyaux réfrigérants et l'appareil condenseur. L'air chaud exerce non seulement une action oxydante sur les vapeurs acides venant des cornues, mais produit encore un vide partiel dans les cornues. Le second effectue la distillation de l'acide nitrique dans le vide.

Dans la littérature spéciale, je n'ai pas trouvé d'indications sur les processus qui s'accomplissent dans les cornues lors de la distillation de l'acide nitrique dans l'appareil de Guttman. Nous acceptons donc provisoirement que les résultats favorables qui s'obtiennent par ce procédé sont dus à l'action de l'air chaud sur les vapeurs acides, en même temps qu'au système de réfrigération par l'eau et de régénération.

Dans la spécification de sa demande de brevet, Valentiner ⁽²⁾ décrit la distillation dans le vide de l'acide nitrique produit par l'action de l'acide sulfurique à 66° B^e sur le nitrate de soude sec. Il affirme que le monohydrate commence à distiller, dès que le vide s'est fait dans la cornue; mais la chaleur favorise « essentiellement » la distillation. Plus tard, Valentiner ⁽³⁾ a utilisé la distillation dans le vide pour fabriquer du monohydrate à l'aide d'acide nitrique étendu. Dans les périodiques de ces dernières années ⁽⁴⁾, nous trouvons quelques données sur la valeur pratique du procédé Valentiner. Il paraît que la distillation de l'acide concentré obtenu par l'action de l'acide sulfurique à 66° B^e sur le nitrate de soude sec, a été abandonnée et que l'on emploie, pour fabriquer l'acide concentré, les acides étendus. Evidemment, des difficultés d'ordre pratique se sont opposées à la fabrication directe du monohydrate.

En se servant d'acide sulfurique à 66° B^e pour décomposer le nitrate de soude, on obtient un acide nitrique de 40° B^e environ, que l'on soumet à une nouvelle distillation dans le vide pour le transformer en acide concentré.

En thèse générale, il faut reconnaître que le système Valentiner donne des résultats très satisfaisants, tant au point de vue de la qualité qu'à celui de la quantité de l'acide. Le maniement de son appareil ne présente pas de difficulté pour un ouvrier expérimenté. Guttman ⁽⁵⁾ a fait dernièrement une comparaison entre le système de Guttman-Rohrmann et celui de Valentiner. Il paraît que le premier système fournit, pour 100 parties de salpêtre, 99 parties d'acide de 1,502 de densité, tandis que le second n'en donne que 83 parties de 1,500 de densité.

A l'actif du système Valentiner, on met le fait que la distillation dans le vide s'opère à une température relativement basse; comme conséquence, l'appareil est beaucoup moins détérioré que dans les procédés usuels. Il est aussi à supposer que l'acide nitrique formé subit moins le contact de surfaces chauffées, ce qui a pour résultat de réduire la décomposition.

La littérature technique ne renferme pas de données sur l'influence que le vide exerce sur les processus chimiques qui ont lieu dans les cornues. Bergmann ⁽⁶⁾ dit que la cornue est munie d'un long thermomètre pour contrôler la température et que la distillation commence vers 85°. Evidemment, ce thermomètre indique la température des vapeurs acides, et non pas celle du mélange salin dans la cornue. Si nous cherchons à nous rendre compte de la distillation dans le vide de deux liquides, comme l'acide sulfurique et l'acide nitrique, nous verrons que le monohydrate, qui bout à 81°,5 à la pression de 760 millimètres, doit distiller dans le vide à une température plus basse qu'à la pression ordinaire. Ceci est exact pour l'acide nitrique libre. Mais lorsqu'on a un mélange de nitrate de soude et d'acide sulfurique, l'acide nitrique doit être produit à l'état libre avant de pouvoir être distillé, c'est-à-dire le nitrate de soude doit d'abord être décomposé par l'acide sulfurique. La question qui se présente est donc celle de savoir si, dans le vide, cette décomposition a lieu à une température plus basse qu'à la pression ordinaire. Comme, à ma connaissance, cette question n'a pas été étudiée du tout, j'ai fait les expériences suivantes dans une cornue de verre, reliée à un récipient, avec pompes à air, manomètre, et munie de thermomètres, pour mesurer la température des vapeurs, celle du résidu dans la cornue et celle du bain d'huile. 100 grammes de nitrate de soude sec et 110 grammes d'acide sulfurique concentré ont été soumis à la distillation sous pression réduite (30 millimètres). Voici les résultats obtenus :

(1) *Zeitschr. f. Angew. Chemie*, 1890.

(2) Br. allemand 63207 (1892).

(3) Br. allemand 83321 (1895).

(4) M. BRULEY. — Mémoire des poudres et des salpêtres, 1897. — FRANCHE. — *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1899, p. 12. — BERGMANN. — *Ibid.*, 1899, p. 42.

(5) *Zeitschr. f. Angew. Chemie*, 1901.

(6) *Zeitschr. f. Angew. Chemie*, 1899, p. 42.

Heure de l'expérience	Température du bain d'huile	Température du mélange salin	Température des vapeurs acides	Remarques
h. m.	°C	°C	°C	
1,35	»	20	»	»
1,50	75	36	25	Peu de gaz.
1,55	110	40	35	Bout tranquillement.
»	145	55 à 65	45	Distille.
2,00	146	100	75	Distille violemment.
2,02	127	104	70	Ecume.
»	103	102	62	»
»	120	106	78	Il y a encore du salpêtre non dissous.
»	136	»	78	Ecume.
»	147	»	78	Ecume violemment.
2,12	160	111	78	Salpêtre dissous.
»	125	115	78	» »
2,17	125	115	67	» »
2,22	136	116	66	La distillation diminue.
»	148	118	66	» »
»	150	124	70	» »
2,34	153	127	71	Légères vapeurs jaunes.
»	144	128	76	Distille.
2,40	132	124	76,5	» Ecume.
2,50	149	124	72,5	» »
»	144	127	76	Distille tranquillement.
»	150	128	79	Séparation de sel.
3,00	151	129	76	Distille tranquillement. Cesse de distiller.

La température du bain d'huile a été réglée sur la marche de la distillation.

Les nombres consignés dans le tableau ci-dessus montrent que lorsque la température du contenu de la cornue est située entre 65 et 100° C, le monohydrate distille à la température de 45 à 75°. C'est la première phase de l'action de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude.

La cornue contient alors quantité de nitrate de soude non décomposé et un polysulfate de soude liquide. A la température de 100°, celui-ci commence à décomposer le nitrate de soude — c'est la seconde phase de l'action de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude — et la température ayant atteint 100 à 129°, le reste de l'acide nitrique, composé en majeure partie de monohydrate, distille à la température de 70° en moyenne à la pression de 300 millimètres.

En comparant les températures ainsi obtenues à celles que l'on observe à la distillation sous 760 millimètres de pression, on voit que, dans ces dernières conditions, le monohydrate distille entre 77 et 90°, la température du mélange salin dans la cornue étant située entre 97 et 122°. La seconde phase de la décomposition a lieu lorsque la température du mélange salin dans la cornue s'élève de 130 à 165°. La seconde portion d'acide nitrique — presque entièrement un monohydrate de 1,505 de densité — bout de 94 à 100°, à la pression de 760 millimètres. Le reste de l'acide nitrique passe lorsque la température du mélange salin atteint 165° et constitue l'acide jaune résultant de la décomposition du monohydrate par la chaleur. On voit que l'action du polysulfate de soude sur le restant de nitrate de soude dans la cornue commence à la température de 100° (à la pression de 300 millimètres) et se termine à 129°, tandis que, aux pressions plus fortes, l'action commence vers 130° pour finir vers 165°.

Comme, dans le procédé Valentiner, la distillation de l'acide nitrique est effectuée à la pression de 600 millimètres, je m'occuperai, dans la seconde partie de mon travail, de la distillation dans ces conditions de pression, ainsi que de la distillation des mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

Sur une méthode proposée pour l'extraction de brome.

Par M. Anson G. Betts.

(The Engineering and Mining Journal, 1901, p. 783).

On croit, généralement, que le brome est un élément rare et relativement coûteux, mais en examinant cette question de plus près, il est facile de voir que, pour ne pas exister en grandes quantités dans les sels et les eaux salées naturelles, le brome n'en est pas moins un élément abondant et qui pourrait devenir très peu coûteux. L'extraction de brome des solutions salines n'est pas sans présenter des difficultés, surtout lorsque les solutions renferment très peu de cet élément. En Amérique, le brome s'obtient dans les états de Pennsylvania, West Virginia, Ohio, Michigan et aussi peut-être dans l'état d'Indiana. Dans le Michigan, le brome est, dans la plupart des eaux salées, le seul produit qui ait une valeur réelle, mais dans les autres états, ce sont les liqueurs-mères des salines qui sont utilisées pour

l'extraction de brome. Dans la région du gaz naturel, on trouve nombre de puits qui sont remplis d'eau salée contenant du brome; mais cette eau salée renferme généralement une quantité considérable de soufre qui doit être oxydé avant que le brome puisse être mis en liberté.

Quelques analyses donneront une idée de la distribution du brome.

	A Midland (Michigan).	A Sand-Beach (Michigan).
NaCl	5,6 à 6,08 %	17,9 %
CaCl ²	14,4 à 14,6 »	6,26 »
MgCl ²	3,9 à 3,9 »	5,35 »
MgBr ²	4,8 »	2,48 »
KCl	»	3,78 »
CaSO ⁴	»	0,01 »

Tout en étant considérable, la proportion de brome n'est, cependant, pas aussi grande que l'indiquent ces nombres, les analyses ayant été faites il y a longtemps, probablement au début de l'écoulement des eaux salées.

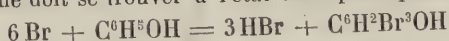
Dans le comté de Tuscarawas (Ohio), l'eau salée marquant 10° B^e contient une quantité considérable de brome et une proportion d'iode assez grande pour rendre l'extraction rémunératrice. Dans cette localité, pour chaque baril de sel fabriqué, on extrait 1 livre de brome, ce qui représente 0,04 % de brome dans l'eau salée. Dans le comté de Meigs (Ohio), sept salines, situées le long de la rivière, produisent la moitié de cette quantité de brome. D'autre part, à Syracuse (New-York), l'eau salée est presque exempte de brome, comme le montre l'analyse suivante :

NaCl	16,75 %	CaSO ⁴	0,57 %	CaCl ²	0,16 %
MgCl ²	0,15 »	MgBr ²	0,0022 »	KCl	0,01 »

Le dosage exact du brome dans l'eau de la partie septentrionale de l'océan Atlantique a donné le nombre de 0,00635 % Br.

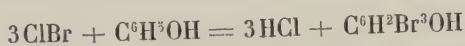
Notons que l'eau de la Mer Morte renferme une proportion de brome qui correspond à 0,443 % de bromure de magnésium. Le brome existe, en outre, dans l'eau de la plupart des lacs salés, quelquefois en quantité considérable.

La méthode proposée pour l'extraction du brome de ces sources intarissables, est basée sur la propriété bien connue qu'il a de précipiter le phénol en solution aqueuse, avec formation de tribromophénol. Bien entendu, le brome doit se trouver à l'état libre pour que la réaction puisse se produire :



On sait que l'eau chlorée met en liberté le brome de ses sels. Mais il est nécessaire qu'il n'y ait pas d'excès de chlore, car dans ce cas, la réaction entre le phénol et le brome suit une voie différente. Il convient donc d'ajouter l'eau chlorée de manière à ne précipiter qu'une portion de brome à la fois. La réaction s'effectue instantanément, et il n'y a aucun inconvénient à ajouter à l'eau salée, à plusieurs reprises, la solution de phénol et l'eau chlorée.

Le précipité de tribromophénol se forme immédiatement à la température ordinaire lorsque l'eau salée renferme 0,002 % de brome. L'analyse exacte a démontré que la réaction a lieu exactement suivant l'équation donnée plus haut. Il a été impossible d'effectuer la réaction dans le sens de l'équation :

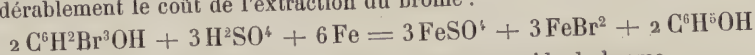


Dans la pratique, la mise en liberté du brome de ses combinaisons pourrait être effectuée avantageusement par l'électrolyse. 1 cheval-vapeur pourrait produire environ 2/3 de livre de brome.

Lorsqu'on emploie du phénol pur pour précipiter le brome, le phénol tribromé obtenu est cristallin, se dépose rapidement et est facile à filtrer. Par contre, lorsqu'on se sert d'un mélange impur de phénol et de crésol, le précipité est goudronneux et ne peut être recueilli que par décantation.

En faisant sécher et chauffant le précipité, la majeure partie du brome est récupérée à l'état d'acide bromhydrique; le restant du brome s'obtient en brûlant le résidu et faisant passer les produits de combustion dans une solution alcaline ou dans une solution de bromure ferreux.

La régénération du phénol par réduction du précipité au moyen de fer et d'acide sulfurique peut diminuer considérablement le coût de l'extraction du brome :



1 partie de phénol suffit pour précipiter 2 parties et demie en poids de brome.

On peut réaliser le procédé décrit plus haut en saturant une portion de l'eau salée par le chlore — il serait probablement plus économique de laisser couler l'eau salée sur les anodes d'un circuit électrique, séparées des cathodes par des diaphragmes — et une autre portion par le phénol. En mélangeant les deux solutions dans les rapports voulus, la totalité de brome contenue dans l'eau salée peut être précipitée à l'état de phénol tribromé.

D'autres composés organiques pourraient être substitués au phénol pour précipiter le brome, un grand nombre de corps organiques formant, avec le brome, des produits insolubles. Par exemple, l'acétylène décolore une solution de brome en formant du dibromure et du tétrabromure d'acétylène.

En partant d'une eau salée contenant 0,05 % de brome — cette teneur en brome est très fréquente — on aura 1 livre de brome dans 30 pieds cubes d'eau, et le filtrage du précipité sur une toile convenable ne présentera pas de grandes difficultés.

Reste à savoir si le brome extrait sur une grande échelle pourra être utilisé dans l'industrie.

La fabrication de l'alumine et du sulfate d'aluminium.

Par M. J. Bronn.

(Zeitschrift für angewandte Chemie, vol. XIV, p. 844 et 868)

L'industrie, dont je vais parler, appartient, en partie du moins, à ce petit nombre d'industries inorganiques qui ne sont pas plus anciennes que les industries organiques si florissantes.

Il est bien remarquable que, dans cette industrie, les termes de matière première, de matière intermédiaire et de matière accessoire ne constituent pas quelque chose de bien défini, mais varient d'un endroit à un autre, d'une période à une autre.

L'alumine n'a aucun emploi dans la vie courante. Elle ne constitue ni une denrée alimentaire, ni un produit usuel, elle n'est pas même un adjuvant, bien que ses propriétés permettent de l'employer à cet usage, n'était son prix élevé. Sous forme de sels exempts de fer, l'alumine est employée dans la teinturerie, la tannerie et le collage du papier. Un certain nombre de villes utilisent de grandes quantités de sulfate d'aluminium dans le traitement des eaux ménagères.

L'alumine est presque uniquement employée à la fabrication de l'aluminium, et des quantités fort minimes en sont utilisées à la préparation de couleurs à porcelaine. Il en résulte que la fabrication d'alumine pure est en relation bien étroite avec la préparation d'aluminium. Ces deux produits sont de date toute récente.

L'extraction des aluns, au contraire, doit remonter à la plus haute antiquité, à en juger par les étoffes multicolores qu'on a retrouvées dans les anciennes tombes. Sans vouloir remonter aussi loin, qu'il me soit permis de passer brièvement en revue la fabrication des aluns au XIX^e siècle.

Encore à l'heure actuelle, cette fabrication est des plus simples là où on trouve l'alunite naturelle ou des minéraux similaires, contenant de l'alumine et de l'acide sulfurique (Loewigite, etc.). Les meilleures qualités de ces produits renferment jusqu'à 40 % d'alumine, 10 % de potasse et 40 % d'acide sulfurique.

A l'état brut, ces matières ne sont pas attaquées par l'eau, même à l'ébullition, mais elles le sont, après grillage modéré. Un grillage trop fort doit être évité, de peur qu'il n'y ait perte d'acide sulfurique. La masse grillée est abandonnée à elle-même, pendant quelque temps, et alors, elle est traitée par un acide étendu et soumise à la cristallisation. Le résidu, consistant en alumine presque pure, fournit, par l'action d'acide sulfurique plus fort, de l'alun d'assez bonne qualité. Tel est le mode opératoire suivi dans une des plus grandes fabriques du nord de la France; l'alunite, dont elle a besoin, lui vient d'Italie, par bateaux. On travaille également d'une manière analogue à Civita-Vecchia, dans les établissements de la Société de l'Alunite.

A côté de cette source, on a trouvé, dans ces derniers temps, de riches gisements d'alunite, de pierre alumineuse et de produits similaires aux Etats-Unis (Nouveau-Mexique, Arizona, etc.). On a également découvert, tout récemment, de très beaux dépôts de ces minerais en Australie. Les pierres alumineuses de ces régions se laissent travailler très facilement, et, dans bien des cas, il n'est même pas nécessaire de les soumettre à un traitement préliminaire quelconque. Mais même avec la franchise de port, les frais de transport élevés ne permettraient pas l'emploi de ces matières dans nos pays (1). En Russie aussi, il existe, dans l'Oural (Beresowsk) et le Caucase, des minéraux de la nature de l'alunite. On les a même utilisés, mais, de même que la plupart des branches de l'industrie chimique, qui ont été créées en vue de l'exploitation des richesses minérales du Caucase, l'exploitation de l'alunite a presque entièrement cessé. La cause est principalement due au fait que toute la main-d'œuvre disponible y est absorbée par l'industrie du naphthé. En Allemagne, où on avait fabriqué sur une grande échelle les « aluns de Rome », on ne disposait pas d'une matière première aussi propice, du moins pas en quantité suffisante, de sorte qu'on a été obligé d'avoir recours aux ardoises et aux terres alumineuses, aux kaolins et, plus tard, aux bauxites blanches. Les ardoises alumineuses sont essentiellement composées de silice, d'alumine et de pyrite de fer. Pour pouvoir les utiliser, on les abandonnait, pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois, à la décomposition spontanée, après quoi on les soumettait à un grillage lent. L'acide sulfurique, provenant du grillage de la pyrite, attaquait l'alumine et formait du sulfate d'aluminium, qui était transformé en alun, après addition de sels de potassium. Ce mode opératoire a été grandement perfectionné en Angleterre, par Spence, en ce sens que le procédé de décomposition spontanée a été remplacé par un traitement à l'acide sulfurique et que les sels de potassium très coûteux ont fait place aux eaux ammoniacales à bon marché.

L'exemple suivant prouve surabondamment combien il était nécessaire de perfectionner l'ancien procédé.

Dans la région comprise entre Liège et Namur se trouve, le long de la Meuse, un puissant dépôt d'ardoise alumineuse, renfermant environ 17 % d'alumine, 7 % de pyrite et 60 % de silice. Ce dépôt est exploité depuis plusieurs siècles, et nos ancêtres s'étaient contentés d'un rendement de 1/2 %. Le résidu demeurait dans les « résidus ». A l'heure actuelle, ces résidus forment, le long de la Meuse, de belles collines rougeâtres, sur lesquelles j'appelle l'attention de mes confrères.

Lorsqu'on traverse en chemin de fer le pays de Liège, ou touche la ville d'Huy, et quelques instants après on aperçoit, distantes de quelques mètres seulement, les flammes d'un vert clair des usines à zinc. Voici d'abord l'usine à zinc de Corphalie, quelques pas plus loin, c'est l'usine à zinc de Delamine.

(1) Il est vrai de dire cependant qu'il existe, en Angleterre, une importante Société, « Australian Alun, Co », qui, paraît-il, emploie la pierre alumineuse d'Australie.

Le voyageur se trouve en effet dans la plus grande, ou plutôt la plus étendue fabrique de produits chimiques du monde.

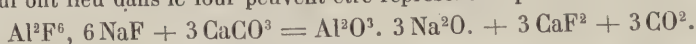
Les chambres à acides de cette fabrique couvrent une surface de plusieurs kilomètres. Ces chambres sont assez nombreuses et spacieuses, elles sont bien construites, ne présentent aucune fuite, ne nécessitent point l'intervention du plombier, elles ne renferment pas de plomb, en d'autres termes.

Et ce qu'il y a de plus beau, c'est que ces chambres sont constituées par des substances à contact, et elles sont en activité depuis environ quatre-vingts ans. Elles sont formées de longs conduits, de deux mètres environ de profondeur, conduits qui sont creusés dans la couche d'ardoise schisteuse et recouverts d'une couche, épaisse de quelques mètres, de « résidus » dont il a été question plus haut et qui datent de plusieurs siècles. C'est à travers ces conduits, longs de plusieurs kilomètres, que passent le gaz sulfureux provenant du grillage des blendes. Un des ancêtres des propriétaires actuels avait observé que le gaz sulfureux se transforme en acide sulfurique, au contact de l'air et de l'alumine humide, et se combine alors à cette dernière, pour constituer du sulfate d'aluminium. Les conduits étant légèrement inclinés, la vapeur d'eau condensée peut s'écouler librement, tout en dissolvant une partie de sulfate d'aluminium formé. De temps en temps, on ouvre les conduits et la masse désagrégée est soumise au lessivage. Les lessives obtenues sont employées, après addition de matières cristallisantes, à la préparation de sulfate d'aluminium, et on les débarrasse de la majeure partie de fer entré en solution, en les traitant par les résidus alumineux. Ce traitement est basé sur la propriété que possède l'alumine de précipiter la majeure partie d'oxyde ferrique dans les solutions de sulfate ferreux et de se dissoudre, en même temps. Le sulfate d'aluminium obtenu de cette manière renferme, il est vrai, encore du fer (jusqu'à 3 % d'oxyde ferrique), mais il peut être utilisé au collage du papier de qualité inférieure.

Il y a une cinquantaine d'années, le Prof. Thomsen de Copenhague avait imaginé un procédé pour utiliser la cryolithe, produit que jusqu'à présent on n'a trouvé en quantités plus ou moins grandes qu'au Groënland (1). Au point de vue de sa composition, la cryolithe est un sel double, constitué par du fluorure de sodium et du fluorure d'aluminium Al^3F^6 , 6NaF , elle peut fournir un rendement théorique de 24 % d'alumine. Au Groënland, ce minéral ne se rencontre que rarement à l'état de pureté; le plus souvent il se trouve en mélange avec des roches stériles, et le degré de pureté du produit, provenant des mêmes couches, est très variable. On n'exporte que la cryolithe renfermant moins de 20 % d'impuretés.

D'après le procédé de Thomsen, la cryolithe a été mélangée avec du calcaire et grillée fortement au four à réverbère. Mais on n'obtenait de bons résultats qu'en additionnant le mélange de spath fluor, en vue de faciliter le tassement des matières à griller.

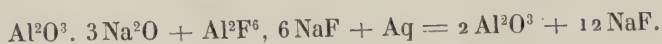
Les réactions qui ont lieu dans le four peuvent être représentées par le schéma suivant :



En épuisant la masse retirée du four, on obtient des lessives alumineuses qui peuvent être facilement séparées du fluorure de calcium insoluble et des différentes impuretés. Ces lessives ont été alors soumises à l'action de l'anhydride carbonique, ce qui déterminait la précipitation d'alumine, en même temps qu'il y avait formation de carbonate de sodium. Malgré un lavage continu, on ne pouvait obtenir, par ce procédé, de l'alumine pure, mais un produit très fortement sodique, produit constituant une sorte de combinaison double d'alumine, de soude et d'acide carbonique. Cette combinaison se forme toutes les fois que les lessives alumineuses sont fortement sodiques. Or, tel est toujours le cas dans le procédé à la cryolithe, qui fournit un trialuminate $\text{Al}^3\text{O}^3, 3\text{Na}_2\text{O}$. Mais l'hydrate d'alumine contenant de la soude présente le grand avantage d'être très facilement soluble dans l'acide sulfurique.

Le procédé de Thomsen a subi de nombreuses modifications, dont quelques-unes ont reçu des applications industrielles.

C'est ainsi qu'on a proposé de faire bouillir les lessives alumineuses avec de nouvelles quantités de cryolithe, au lieu de les soumettre à l'action de l'anhydride carbonique. De cette manière, les réactions suivantes ont lieu :



Le fluorure de sodium, traité ensuite par la chaux vive, fournissait de la soude caustique et du fluorure de calcium, qui trouvait de nombreux emplois dans les verreries. Par Sauvervein d'abord, par Hahn ensuite, ce procédé a été modifié en ce sens que la cryolithe a été désagrégée, dès le début, par voie humide, au moyen de chaux caustique.

En dehors du Danemark, ce procédé a été suivi à Harbourg sur l'Elbe, à Goldschmieden en Silésie, à Varsovie et par la Pennsylvania Manufacturing Salt Co.

Les ouvrages modernes assignent au procédé à la cryolithe une place très prépondérante, trop prépondérante peut-être. Depuis plus de vingt ans, ce procédé n'est point employé en Europe, et cela par suite de circonstances très sérieuses. Tout d'abord, les gisements de cryolithe sont déjà bien épuisés, et ensuite, même si on parvenait à en découvrir de nouveaux gisements, on pourrait utiliser ce produit à des applications plus rémunératrices que ne l'est la fabrication de l'alumine. Du reste, on possède actuellement, pour cette industrie, des matières premières bien plus favorables. Ces considérations s'appliquent également à l'Amérique. La Pennsylvania Manufacturing Salt Co à Natvona (Pennsylvanie) a le monopole exclusif de l'exploitation des gisements de cryolithe au Groënland, pour la cryolithe qui est destinée à être exportée en Amérique. Cette Société extrait annuellement 8 à 10 mille tonnes de cryolithe à 20 % d'impuretés. Suivant le rapport du professeur O. Witt sur l'Exposition de Chicago,

(1) La présence de cryolithe en Californie et en Sibérie (Miassk) ne présente de l'intérêt qu'au point de vue de la minéralogie.

de même que d'après les données réunies dans la « Mineral Industry » de Rothwell, on constate que cette fabrique utilise, encore à l'heure actuelle, la cryolithe, pour produire de l'alumine. Mais, d'autre part, l'ancien directeur de cette fabrique, Parker, ne mentionne, dans un mémoire sur le sulfate d'aluminium, que l'emploi d'hydrate d'alumine du commerce, importé principalement d'Allemagne.

Le procédé à la cryolithe a été la cause première du remplacement des aluns par le sulfate d'aluminium. Ceci avait été déjà essayé, mais sans succès, dès 1845, par Pommier et quelques fabriques de produits chimiques en France.

Le remplacement des aluns par le sulfate d'aluminium doit être considéré comme un grand progrès. L'alun renferme à peine 11 % d'alumine, tandis que le sulfate d'aluminium en contient 15 %, et c'est pourquoi le rendement de ce dernier et celui de l'alun sont dans le rapport de 3 à 2. De même, les frais de transport, d'emballage, etc., sont moins élevés, par unité d'alumine, avec le sulfate qu'avec l'alun. De plus, le sulfate de potassium que renferme l'alun est totalement perdu, ce qui est bien regrettable.

Il y a une trentaine d'années, on commençait de plus en plus à fabriquer du sulfate d'aluminium, et cette industrie se présentait alors sous deux aspects. D'une part, la préparation de sulfate d'aluminium par désagrégation directe de l'ardoise alumineuse et d'autres matières alumineuses, d'autre part, le traitement, par l'acide sulfurique d'hydrate d'aluminium, obtenu par le procédé à l'aluminate. Encore jusqu'à présent, les deux procédés luttent l'un contre l'autre. En Allemagne et en Russie, c'est le procédé alcalin qui l'a emporté, en France, ce procédé est en train de vaincre, et en Angleterre, il se trouve encore dans la phase d'expérimentation.

Les difficultés avec lesquelles les deux procédés ont à compter sont diverses et presque diamétralement opposées. Nous allons les examiner de plus près.

Le consommateur de sulfate d'aluminium stipule ordinairement les conditions suivantes : le produit doit être exempt de fer, autant que possible, neutre, c'est-à-dire privé d'acide libre, facilement et complètement soluble ; il doit être riche en alumine et présenter un aspect d'un blanc de neige. Il y a quelques années, Lunge et Kéler ⁽¹⁾ avaient publié un travail important sur l'analyse du sulfate d'aluminium, travail dans lequel ils parlent, à propos du dosage de fer, d'une teneur d'un millième et même d'un dix-millième %.

Comme on peut s'en assurer, l'alizarine ne produit pas une nuance tout à fait pure, en présence de 0,001 % de fer.

Ce ne sont pas là des élucubrations de laboratoire, mais bien des faits tirés de la pratique journalière de l'industrie de la teinture.

Et les fabricants de papier, soit dit en passant, procèdent de la même manière, bien que pour eux cela ne soit pas du tout aussi nécessaire. La fabrique de produits chimiques est dès lors obligée de préparer, à l'aide d'une matière première, contenant de l'alumine et du fer, du sulfate d'aluminium presque chimiquement pur, et cela par l'action directe de l'acide sulfurique et avec les moyens les plus simples. Or, tout chimiste dira immédiatement que cela n'est guère possible, et tel est en effet le cas. Des procédés innombrables ont été préconisés et essayés, mais tous ont échoué, soit à cause de difficultés d'ordre chimique (précipitation quantitative des combinaisons de fer), soit par suite de difficultés d'ordre mécanique (filtration des lessives contenant le fer précipité sous forme de bleu de Prusse).

Ce problème ne peut être résolu qu'en partie, et un des moyens a été appliqué dans le procédé de Delamine, procédé dans lequel on traite les lessives de sulfate d'aluminium contenant du fer par des matières alumineuses, ou directement par l'alumine, ce qui détermine la dissolution de l'alumine et la précipitation du fer. D'autres procédés, proposés pour éliminer le fer des lessives de sulfate d'aluminium, sont basés sur l'emploi d'agents oxydants énergiques. Mais comme presque tous les procédés de ce genre ne sont applicables qu'aux lessives étendues, ils ne peuvent être suivis que dans des cas très rares. Dans d'autres procédés, comme par exemple dans ceux de Spence, en Angleterre, et de Pommier, en France, on a simplifié le problème en n'employant, comme matières premières, que les meilleurs kaolins, exempts de fer. En France Augé, secondé par Francis Laure, avait essayé de tourner la difficulté en produisant des aluns sodiques, au lieu de sulfate d'aluminium.

Comme les sels sodiques coûtent beaucoup moins que les sels potassiques et que l'alun sodique est un peu plus riche en alumine, on ne peut contester que l'emploi de l'alun sodique est plus avantageux que celui de l'alun potassique. Aussi les auteurs en question prétendent que la préparation des aluns sodiques est très facile et simple et que c'est par suite de préjugés qu'on s'oppose à leur emploi. Il est vrai que cette assertion est en contradiction avec les très nombreux brevets, se contredisant parfois, pris par Augé, pour sauvegarder ses procédés de préparation d'alun sodique. L'alun sodique ne peut être produit qu'à l'aide de matières premières exemptes de fer, et c'est là vraisemblablement le motif pour lequel les aluns sodiques n'ont jamais pu acquérir une certaine importance. Quelques fabriques françaises travaillent d'après le procédé d'Augé, mais, même dans les environs de Paris, la fabrication ne peut être opérée que pendant l'hiver.

Il paraît que le procédé de Kessler donne des résultats un peu meilleurs, au point de vue de la préparation d'alun sodique. A l'heure actuelle, on a recours, pour la désagrégation par les acides, presque exclusivement à la bauxite « blanche » (colorée en rose) et au kaolin, dans quelques rares fabriques. La bauxite américaine ⁽²⁾, de même que la bauxite irlandaise sont très riches en eau (elles peuvent renfermer plus de 30 % d'eau) ; c'est pourquoi on les grille, avant de les exporter.

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1894, p. 670.

(2) De nombreuses analyses de bauxite américaine, provenant directement des usines, ont donné, en moyenne, les résultats suivants :

Alumine.	48,7 %
Oxyde ferrique	2,1 »
Silice.	33,2 »
Matières volatiles	16,0 »

En ce qui concerne l'utilité de griller les bauxites françaises, qui ne contiennent que 12-16 % d'eau, les avis sont partagés. Le traitement à l'acide sulfurique est ordinairement répété à deux ou trois reprises différentes, chaque opération étant faite avec l'acide concentré. Le plus souvent, on opère dans des chaudières en fonte, parfois doublées de plomb. Les anciennes fabriques emploient des cuves en bois revêtues de plomb et pourvues de robinets, à différentes hauteurs. Avec la bauxite française, la désagrégation dure plusieurs heures, les bauxites américaines et irlandaises se laissent travailler plus facilement. On admet généralement que les lessives dissolvent d'autant moins de fer qu'elle sont plus fortes. La clarification des lessives présente certaines difficultés. Le résidu, constitué par de la silice, du gypse et de l'alumine non attaquée, renferme encore une forte proportion d'acide, mais il n'est guère profitable de l'éliminer par lavage, attendu que la concentration des eaux de lavage entraîne des frais trop considérables. Les pertes en acides et en alumine non attaquée sont d'autant plus faibles que la bouillie de bauxite est plus fortement agitée. C'est pour cette raison, ainsi que dans l'intérêt de la santé des ouvriers, qu'on doit recommander vivement l'emploi d'agitateurs mécaniques. Dans quelques usines, on lance de l'air et de la vapeur à travers le mélange, remplaçant ainsi l'agitation mécanique. Pendant la désagrégation avec de l'acide frais, pendant les premières heures surtout, a lieu un dégagement très désagréable de vapeurs nitreuses, parce que l'acide des chambres n'est jamais entièrement exempt d'acides de l'azote. On ne devrait donc jamais négliger de placer, au-dessus des appareils à désagrégation ouverts, de bons appareils aspirateurs. Les lessives obtenues, marquant environ 35° B^e sont clarifiées, et concentrées ensuite. La concentration se fait dans des bassines ouvertes, doublées de plomb. Les essais, pour opérer la concentration dans le vide, ne sont jusqu'à présent, autant que je sache, qu'à l'état de projet, et on ne peut nier que ce problème présente certaines difficultés. Les lessives ont le plus souvent une réaction fortement acide, et il dépend de l'habileté du chef de fabrication de neutraliser autant que possible (au moyen d'alumine en excès) l'acide libre. Des usines moins bien dirigées neutralisent avec du zinc, du carbonate de sodium, de la chaux, de la magnésie, etc. Cela est certes beaucoup plus facile, mais la qualité des produits obtenus est d'autant plus mauvaise.

Comme on voit, cette façon de fabriquer le sulfate d'aluminium est fort rudimentaire, mais cela ne signifie nullement qu'elle n'a pas sa raison d'être.

Il y a un grand nombre de cas qui permettent l'emploi de sulfate d'aluminium ferrugineux, de cas où l'emploi d'un produit tout à fait pur constituerait un véritable gaspillage. C'est ainsi, par exemple, qu'un grand nombre de fabricants de papier posent des conditions très sévères, au point de vue de l'absence de fer et d'acide libre dans le sulfate, destiné au collage du papier. On ne peut certes contester que la fabrication de papiers dits de luxe exige effectivement l'emploi de sulfate, autant que possible exempt de fer, mais on peut employer, sans inconvénient aucun, du sulfate à 1-1 1/2 % de fer, pour la fabrication du papier ordinaire. Et les qualités moyennes de sulfate n'en renferment ordinairement pas plus. On emploie, en France, du moins, par la fabrication par le procédé acide, des bauxites renfermant moins de 3 % d'oxyde ferrique et plus de 60 % d'alumine. 100 kilogrammes de bauxite de ce genre fournissent un peu plus de 300 kilogrammes de sulfate à environ 14 % d'alumine, et il est clair que, dans ce cas, le sulfate peut renfermer tout au plus 3 : 3 = 1,00 % d'oxyde ferrique.

Une chose plus remarquable encore, c'est la prétention des fabricants de papier d'avoir du sulfate exempt d'acide libre (non saturé par l'alumine). Il est regrettable que cette prétention ne soit appuyée par aucune raison plausible. Anciennement, les fabricants de papier avaient au moins un motif plus ou moins sérieux à invoquer : la nécessité de coller du papier traité à l'outremer. Dans ce cas, l'outremer, subirait une décomposition par l'acide libre. Mais à l'heure actuelle, l'outremer est presque totalement abandonné et remplacé par des couleurs d'aniline (le bleu de méthylène ordinairement), qui ne sont nullement attaquées par l'acide faible, dilué presque à l'infini dans la pile à cylindre. Et, d'autre part, il n'est pas vrai du tout, comme le prétendent certaines personnes, que les pièces métalliques de cet appareil pourraient être attaquées par l'acide si dilué. Mais des essais directs ont également prouvé qu'on peut fort bien coller le papier par l'acide seul, sans intervention aucune de sulfate d'aluminium. D'autre part, si, pour une cause ou une autre, le collage ne réussit pas bien et si tous les autres moyens échouent, les fabricants de papiers ajoutent 1/2 kilogramme d'acide sulfurique fort par pile à cylindre.

On peut se faire une image fidèle des quantités de sulfate d'aluminium employé au collage du papier, en se rappelant que 100 kilogrammes de papier de toutes sortes (sauf le papier à cigarettes et le papier buvard) exigent 4 kilogrammes de sulfate. Le papier utilisé pour les journaux belges à bon marché est collé avec 3,5 % de sulfate d'aluminium, le papier destiné aux grands journaux de Paris (*Temps*, etc.), l'est avec 8 %. Du reste, les opinions touchant la qualité du sulfate d'aluminium diffèrent fortement, et, pour la préparation de papier de même qualité, tel fabricant exige du sulfate d'aluminium pur, tandis qu'un autre se contente d'« aluminiumcakes », deux à trois fois moins chers. Ces aluminiumcakes, si répandus en Angleterre, commencent à s'introduire également en Allemagne, du moins dans les provinces rhénanes. On les prépare en soumettant à l'action de l'acide sulfurique du kaolin et d'autres matières alumineuses. Sans séparer la silice, on évapore à siccité la bouillie épaisse obtenue, et c'est cette masse qui constitue les aluminiumcakes (gâteaux d'aluminium) du commerce. Quelques

La bauxite, utilisée par la Pittsburg Reduction Company, pour la fabrication de l'alumine (préparation d'aluminium, a, d'après Dunlop (*Fischer's Jahr. Ber.*, 1896, 196), la composition suivante :

Alumine.	59 %
Oxyde ferrique	2 »
Acide titanique	4 »
Silice.	3 »
Eau	32 »

échantillons renferment jusqu'à 22 % d'alumine soluble et au-delà de 20 % de résidu insoluble, constitué par de l'alumine, de la silice, etc.

La désagrégation fournit donc de bons produits, au point de vue du collage de papier ordinaire. Mais il n'en est plus ainsi, lorsqu'il s'agit d'employer les sels d'aluminium au mordantage, dans l'industrie de la teinture et la tannerie. Ici, le procédé acide doit être abandonné, et nous allons passer à la désagrégation alcaline.

Lorsque, il y a une cinquantaine d'années, Saint-Claire Deville et Wöhler s'étaient proposés de réaliser la préparation en grand de l'aluminium, un des premiers problèmes à résoudre avait été la préparation d'alumine. Au laboratoire, on obtenait l'alumine pure par l'action des alcalis sur les solutions de ses sels ou bien par très forte calcination d'alun ammoniacal. Mais tout simple que paraisse ce procédé, de prime abord, il est bien onéreux à suivre, dans les cas où il s'agit de préparer de grandes quantités d'alumine.

On savait depuis longtemps qu'une roche rouge, se trouvant dans le midi de la France, contenait du fer, de l'alumine, de l'acide titanique et de la silice. Et, il y a plus de soixante ans, on avait fait des essais, pour utiliser cette roche, connue sous le nom de bauxite, à l'extraction du fer, mais les résultats obtenus avaient été médiocres. Lechatelier et Morin, collaborateurs des deux auteurs en question, avaient entrepris la préparation industrielle de l'alumine, en soumettant à la calcination un mélange de cette bauxite et de carbonate de sodium. La masse se concrète; la fusion doit être évitée. Après refroidissement, la masse calcinée est épuisée : l'aluminate de sodium et une petite quantité de silicate de sodium entrent en solution. Avec un travail soigné, les solutions peuvent être obtenues complètement exemptes de fer, l'oxyde ferrique étant complètement insoluble dans les liqueurs alcalines, dans les conditions ordinaires. A l'état concentré, les lessives alumineuses obtenues sont assez instables, et déjà Lechatelier et Morin avaient constaté la précipitation spontanée de l'alumine. Mais ils avaient préféré, à l'instar de Thomsen à Copenhague, décomposer la solution d'aluminate de sodium par l'acide carbonique. L'alumine précipitée ainsi avait été utilisée à la préparation d'aluminium, en ce sens qu'elle avait été mélangée avec du charbon et soumise, à chaud, à l'action du chlore. Le chlorure d'aluminium ou le chlorure double de l'aluminium et de sodium distillait et était traité par du sodium métallique.

Mais, comme, à cette époque, la préparation de l'aluminium, ne pouvait se maintenir, la préparation d'alumine, par ce procédé, avait également dû être abandonnée.

Comme il a été dit plus haut, la fabrique de Goldschmieden avait travaillé, à cette époque, d'après le procédé à la cryolithe.

Mais peu à peu la cryolithe devenait rare et chère, et la fabrique en question commençait à s'intéresser au procédé de Lechatelier-Morin, d'autant plus que les deux procédés nécessitent un matériel à peu près semblable. Ce sont les frères Löwig qui ont bien mérité, sous ce rapport. Leur manière de procéder a été récemment décrite en détail par le professeur C. Junsch (*Die Fabrikation von Schwefelsaurer Thonerde* Fischers Verlag, Berlin 1894), et comme on la suit encore, actuellement dans ses grandes lignes du moins, on me permettra de lui consacrer ici quelques mots.

On mélange de la bauxite rouge (1) avec du carbonate de sodium et on calcine au four à réverbère. Le procédé présente quelque analogie avec le procédé Leblanc, pour la fabrication de la soude.

La calcination dure 4-5 heures. Déjà l'aspect d'une prise d'essai permet de voir si la masse calcinée est à point et si on peut la retirer. Après refroidissement, on l'épuise, et les lessives obtenues sont filtrées. Elles sont alors claires, mais deviennent troubles, au bout de quelques heures, et tiennent en suspension des particules excessivement ténues, dont il est absolument indispensable de les débarrasser, soit par décantation, soit par une nouvelle filtration. Malheureusement, lorsqu'on a recours à la décantation, on peut entraîner facilement, en même temps que l'oxyde ferrique, une proportion non négligeable d'alumine, provenant de la décomposition spontanée des lessives d'aluminate.

Cette décomposition spontanée est en relation directe avec la concentration des lessives : la précipitation d'alumine se fait d'autant plus rapidement que les lessives sont plus concentrées. Ce fait ressort clairement de l'essai suivant. Une lessive d'aluminate, répondant à la composition $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,25\text{Na}_2\text{O}$, a été respectivement diluée à 24, 22 et 20° B^s, et les liquides ont été abandonnés dans des cuves en fonte ouvertes. Au bout de 14 jours, ils ont été examinés, et il a été constaté qu'il y avait un fort dépôt d'aluminium dans les deux premières cuves. Ils avaient alors la composition suivante :

24° B ^s	22° B ^s	20° B ^s
$1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2,79\text{Na}_2\text{O}$	$1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,91\text{Na}_2\text{O}$	$1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,3\text{Na}_2\text{O}$

Le traitement suivant est la carbonatation, c'est-à dire le traitement des lessives d'aluminate par l'acide carbonique gazeux, provenant actuellement presque exclusivement des fours à chaux. Du temps du procédé à la cryolithe, on obtenait ordinairement un précipité d'alumine qui retenait, après filtration et lavage, jusqu'à 30 % de carbonate de sodium et beaucoup d'acide carbonique, mais maintenant on obtient, à volonté, pour ainsi dire, de l'alumine pure plus ou moins aisément soluble.

Au point de vue de la fabrication du sulfate d'aluminium, on préfère la première modification, pour la fabrication de l'aluminium, on prépare la seconde. La carbonatation terminée, on a surmonté les plus grandes difficultés du procédé.

La boue d'hydrate d'alumine obtenue est en partie utilisée à la préparation de sulfate d'aluminium, en partie elle est desséchée et constitue alors l'hydrate d'alumine du commerce à 3 molécules d'eau, en partie elle est complètement déshydratée et sert à la fabrication de l'aluminium. L'alumine, bien précipitée, se dissout aisément dans l'acide sulfurique. Mais même fraîchement précipitée, l'alumine,

(1) Contenant à peu près 60 % d'alumine, 22 % d'oxyde ferrique, 3 % de silice, 3 % d'acide titanique et 12 % d'eau.

obtenue de cette manière, est beaucoup moins soluble dans l'acide chlorhydrique et les acides organiques. L'alumine colloïdale, si largement employée dans l'industrie des matières textiles et la fabrication des laques, est obtenue par décomposition de sulfate d'aluminium au moyen d'une solution de carbonate de sodium cristallisé et lavage bien parfait du résidu. La préparation d'acétate d'aluminium se fait encore maintenant par double décomposition du sulfate d'aluminium et de l'acétate de plomb ou de l'acétate de calcium. Mais on prépare aussi une certaine quantité d'acétate d'aluminium par dissolution directe du « carbonate sodico-aluminique » dans l'acide acétique. Les autres sels d'aluminium (sulfo-cyanure, nitrate, etc.), sont obtenus au moyen de sulfate d'aluminium et les sels barytiques ou plombiques correspondants.

Le sulfate d'aluminium ordinaire du commerce renferme environ 15 % d'eau. Dans ces dernières années, on prépare, en Angleterre et en France, un produit contenant 17 à 18 % d'eau et appelé dans le commerce de sulfate d'aluminium, « concentré », « raffiné ». Il se présente sous forme de gros morceaux, de grumeaux ou de poudre, et sa fabrication n'offre aucune particularité ni difficulté.

Le traitement des lessives d'aluminate par l'acide carbonique donne naissance, en même temps qu'à l'alumine, à du carbonate de sodium. Les liquides filtrés et les eaux de lavage constituent une lessive d'environ 12-15° B^e, qui, par sa pureté, se prête très bien à la fabrication de cristaux de soude. Cette fabrication n'a qu'un inconvénient, la difficulté d'écouler les grandes quantités de cristaux de soude que peuvent donner les fabriques d'alumine, difficulté d'autant plus grande que les cristaux de soude se prêtent mal à un long transport, par suite de leur forte teneur en eau. Cette difficulté, d'ordre plutôt commercial, avait déterminé des essais, en vue d'éviter des produits accessoires et de rendre possible l'emploi de matières premières moins coûteuses. Je n'ai nullement l'intention de décrire en détail tous ces essais, mais je crois devoir m'arrêter sur deux ou trois procédés qui ont passé dans le domaine de la pratique.

Il y a une dizaine d'années, le Dr Bayer, attaché alors à la fabrique de Tentelw à Saint-Petersbourg, avait imaginé un procédé nouveau qui a été breveté dans la plupart des pays civilisés. Ce procédé est basé sur le fait que les lessives d'aluminate, déjà si peu stables par elles-mêmes, se décomposent encore plus facilement, lorsqu'on les agite fortement, après les avoir additionnées d'hydrate d'alumine fraîchement précipité.

Dans son premier brevet, Bayer avait maintenu le mode de désagrégation de l'alumine. L'aluminate brut, préparé d'une manière quelconque, est épuisé et les lessives sont clarifiées.

Mais, au lieu de soumettre ces dernières à l'action de l'acide carbonique, on les additionne d'une petite quantité d'hydrate d'alumine et on leur fait traverser des appareils spéciaux, pourvus d'agitateurs mécaniques.

Il faut rappeler qu'on avait essayé de substituer à l'hydrate d'alumine d'autres corps pulvérulents ou cristallins, tels que sable, verre pilé, etc. Mais ces corps n'ont pas donné les résultats cherchés. Le phénomène présente également de l'intérêt, au point de vue des théories physico-chimiques modernes, et le professeur Ditte, de Paris, a publié, à ce propos, un grand nombre de travaux importants, dans les Comptes rendus de l'Académie.

Le Dr Bayer a pu constater que les lessives d'aluminate, traitées comme il a été décrit plus haut, abandonnent jusqu'à 70 % d'alumine qui a été dissoute, et cela, ce qui est très important, à l'état cristallin, facile à filtrer. Les lessives filtrées contiennent beaucoup de soude caustique libre et une petite proportion d'aluminate de sodium. On ne les utilise plus à la préparation d'alumine, mais on les réduit considérablement et les emploie alors à l'attaque de nouvelles portions de bauxite.

Le plus souvent, on calcine légèrement cette dernière, après quoi on la broie, on la mélange avec les lessives résiduelles concentrées, et on calcine le tout au four à réverbère. Dans ce procédé, ce sont donc les minerais d'alumine qui constituent la seule matière première et l'alumine est le seul produit final.

La soude caustique sert, pour ainsi dire, indéfiniment, et on n'a qu'à en remplacer les pertes inévitables. On ne peut nier que, par sa simplicité, le procédé présente de grands avantages.

En 1892, le Dr Bayer (U. S. A. P. 515,895), avait proposé de concentrer fortement les lessives résiduelles, contenant environ 6NaOH pour 1 Al₂O₃, et de les employer à la désagrégation de bauxite par voie humide. Ce procédé a été acquis, entre autres, par la British Aluminium Co, et on travaille dans ses établissements irlandais près de Belfast, de la manière suivante :

La bauxite irlandaise, très riche en eau, ne peut être broyée à l'état tel quel. C'est pourquoi on la pulvérise grossièrement et on lui fait traverser deux étuves rotatives. Ces étuves sont constituées par des tambours en fer, revêtus intérieurement de matériaux réfractaires. Elles sont superposées et ont une position inclinée, de sorte que la bauxite, introduite dans la première étuve, se déplace d'elle-même vers l'ouverture et, arrivée là, elle tombe dans l'entonnoir de remplissage de la seconde étuve. Au sortir de cette dernière, la bauxite n'est pas tout à fait déshydratée, mais elle se laisse facilement broyer. Le produit broyé est introduit peu à peu dans les récipients à dissolution, renfermant déjà les lessives résiduelles concentrées (d. 1,45), on ferme les appareils et on fait bouillir, pendant 3 heures, sous pression de 5-6 atmosphères.

J'ignore si les établissements en question travaillent de cette manière, encore aujourd'hui. Car on a constaté que la bauxite irlandaise, en sa forte teneur en silice, ne se prête guère à ce procédé, de sorte qu'on a été obligé d'avoir recours à d'autres variétés de bauxite. De même j'avais obtenu des résultats peu favorables avec la bauxite irlandaise, dans les essais faits en vue de l'utiliser pour le procédé de Péniaff, dont il va être question plus loin. Pour l'attaque acide, au contraire, la bauxite irlandaise convient très bien, paraît-il.

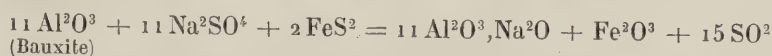
Comme il a été dit déjà, le Dr Bayer avait fait deux propositions différentes : précipitation spontanée de l'alumine et attaque de la bauxite par voie humide. Il n'est pas du tout nécessaire de combiner les deux procédés. L'attaque par voie humide présente de grands avantages, le rendement est bon, mais la

difficulté git dans la construction d'appareils appropriés. Ceux-ci doivent pouvoir supporter une pression jusqu'à 10 atmosphères, la boue de bauxite qu'on y introduit nécessite des agitateurs puissants, et toutes les pièces des appareils doivent pouvoir résister à l'action de la boue de bauxite et des lessives caustiques. On serait presque tenté de croire qu'il est impossible de rendre ces appareils suffisamment solides, en songeant à l'effroyable catastrophe qui eut lieu, au printemps 1899, dans la fabrique d'alumine de Gardanne (Bouches-du-Rhône). Depuis quelques années, un certain nombre d'établissements font des essais pour introduire le procédé humide, mais ils ne peuvent résoudre, d'une manière satisfaisante, le problème des appareils.

A peu près en même temps que le procédé de Bayer, a été décrit le procédé de Péniaïkoff qui, cependant, a été breveté et essayé beaucoup plus tard. Dans ce procédé, la fabrication de l'alumine n'est qu'un anneau d'une longue chaîne de procédés chimiques nouveaux, devant embrasser une grande partie de la grosse industrie inorganique.

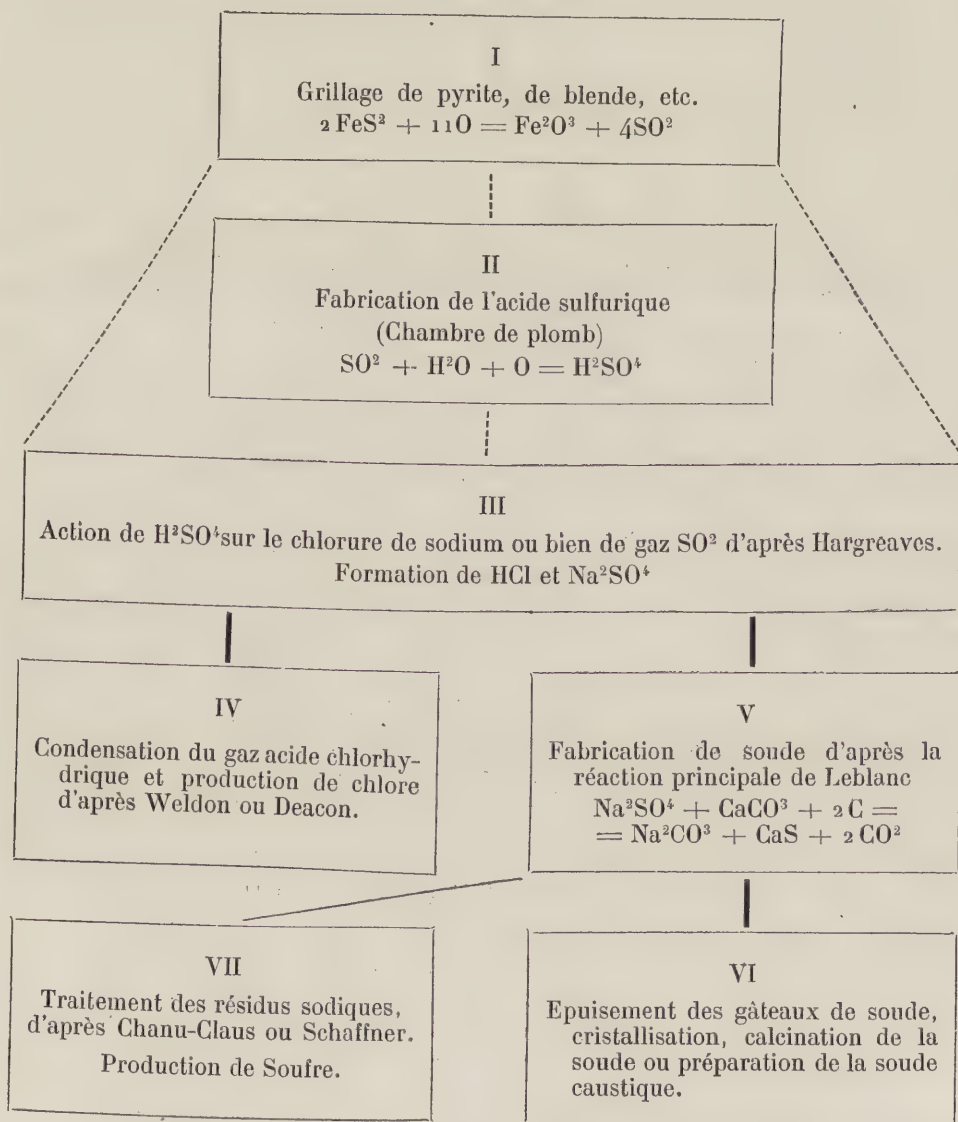
J'essaierai d'esquisser ici, ne fût-ce qu'approximativement, les idées dominantes de Péniaïkoff. Les matières premières sont : le sel commun, la pyrite, la bauxite, le calcaire et le charbon.

On fait un mélange de sulfate de sodium et de pyrite et on le chauffe au rouge vif intense. Les réactions suivantes ont lieu :

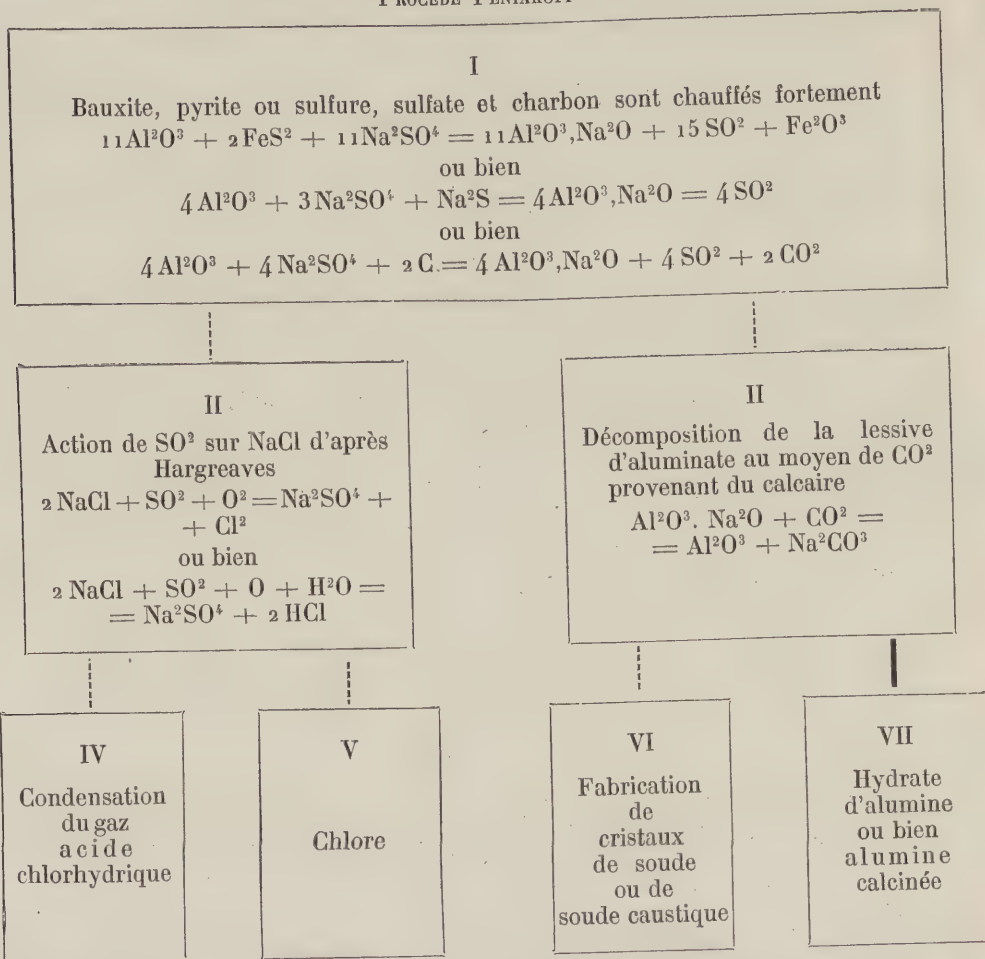


L'aluminate formé est traité de la manière ordinaire, et le gaz sulfureux non dilué est destiné à servir, en mélange avec de l'air, à la décomposition de sel (réaction d'Hargreaves), pour former du sulfate de sodium, avec mise en liberté de chlore. Pris en totalité, le procédé de Péniaïkoff est un digne pendant au procédé Leblanc, avec, en plus, la formation d'un produit de grande valeur, l'alumine.

PROCÉDÉ LEBLANC



PROCÉDÉ PÉNIKOFF



Jusqu'à présent, ce n'est que la fabrication de l'alumine proprement dite qui est entrée dans le domaine de la pratique industrielle.

Ce qui caractérise tout particulièrement ce procédé, c'est la substitution du sulfate de sodium beaucoup moins coûteux à la soude, pour la désagrégation de la bauxite. Il est vrai de dire que cela n'est pas tout à fait neuf et qu'il existe au moins une douzaine de procédés, tant pour la préparation de soude que pour celle d'alumine, qui ont recours, comme matière première, à un mélange de sulfate de sodium et d'une matière alumineuse. La différence essentielle git dans la manière dont les réactions ont lieu, ainsi que dans la formation de produits secondaires.

Dans tous les anciens procédés, l'oxyde ferrique est transformé en sulfure ferreux. Mais ce dernier est soluble dans les alcalis, ou plutôt dans les sulfures alcalins qui prennent naissance, et il passe, par conséquent, dans les lessives d'aluminate.

Il en résulte que ces dernières sont ferrugineuses et, comme telles, elles n'ont aucune valeur. Le procédé de Pénikoff, au contraire, fournit de l'aluminate brut exempt de sulfure. Jusqu'à présent, le procédé de Pénikoff n'est utilisé que dans deux fabriques, l'une en Belgique et l'autre en France.

Si, pour attaquer la bauxite, on prend du spath pesant, au lieu de sulfate de sodium, la réaction a lieu d'après le schéma indiqué plus haut et il y a formation d'aluminate de baryum, dont 90 % sont solubles dans l'eau. Ce produit constitue un désincrustant pour ainsi dire idéal. Une solution étendue d'aluminate de baryum, ajoutée à l'eau d'alimentation des chaudières, détermine la précipitation de tous les sulfates, carbonates et bicarbonates. La décomposition de l'aluminate de baryum a lieu de la manière suivante : le baryum est précipité sous forme de carbonate et de sulfate, tandis que l'alumine se combine en partie au calcium, pour former de l'aluminate de calcium insoluble, et se précipite en partie à l'état de flocons. Par suite de leur grande surface, ces flocons entraînent, en même temps, toutes les impuretés organiques, tenues en suspension dans l'eau.

Le précipité se dépose rapidement et il est bien cohérent. Comme les deux constituants de la matière épurante se précipitent, ils ne souillent pas l'eau, comme c'est le cas dans l'épuration au moyen de carbonate de sodium. Malgré son prix élevé, l'aluminate de baryum est déjà employé dans un certain nombre d'établissements importants de Belgique et du Nord de la France.

Il me reste encore à passer rapidement en revue les nouveaux procédés proposés depuis 1894.

Claus (*Z. ang. Ch.* 1894, 177; D. R. P. 72645⁷⁸) décrit un procédé de préparation de sulfates, de carbonates alcalins, d'aluminates, d'acide chlorhydrique et de soufre. Ce procédé a en vue plutôt la décomposition des chlorures alcalins que la préparation d'alumine. On mélange ces chlorures avec des substances riches en alumine et on les soumet à l'action d'un mélange d'acide sulfureux gazeux, d'air et de vapeur d'eau, et cela à une température à laquelle l'alumine ne perd pas encore son eau d'hydratation, mais ne peut plus donner naissance à du sulfate d'aluminium.

J. Wiermik (*Z. ang. Ch.* 1894, 290) indique la manière dont il faut traiter les eaux-mères ferrugineuses de la fabrication de l'alun. Avant tout, les sels ferriques des eaux-mères doivent être réduits à l'état ferreux.

Skoglund (U. S. A. P., 520205, 1894) rappelle que le sulfate d'aluminium, contenant des sels ferriques, ne peut être utilisé au collage du papier, parce que le papier se couvre de taches de rouille. Le sulfate d'alumine doit donc, ou bien être exempt de fer, ou bien le fer doit y résider à l'état de sels ferreux.

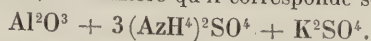
Pour opérer la réduction, il propose l'étain sous forme de chlorure stanneux (sel d'étain) ou de sulfate stanneux. Mais comme l'emploi de l'étain seul est coûteux, il recommande le mode opératoire suivant. Les lessives de sulfate d'aluminium sont d'abord traitées par des sulfites ou de l'acide sulfureux gazeux, jusqu'à ce que la moyenne partie de l'oxyde ferrique soit réduite, et ce n'est qu'alors qu'on ajoute les sels stanneux en question, pour terminer la réduction.

John Enequist (U. S. A. P. 520416, 1894) décrit un procédé pour obtenir du sulfate d'aluminium très concentré, renfermant environ 17 % d'alumine. Ce sulfate doit être poreux, de peur qu'il ne soit difficilement soluble. Dans ce but, le fond des récipients dans lesquels on laisse refroidir la solution de sulfate d'aluminium, doit être recouvert de zinc ou d'aluminium. Aussitôt que la lessive de sulfate d'aluminium est versée dans ces récipients, il y a dégagement d'hydrogène et qui rend le produit poreux.

Nibelius (U. S. A. P. 544319, 1895) recommande de calciner, dans un four chauffé au naphte, des minerais d'aluminium quelconques et de les désagréger alors par l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Grâce au chauffage au naphte, l'alumine devient facilement soluble dans les acides, tandis que l'oxyde ferrique s'y dissout difficilement, de sorte qu'on obtient des lessives de sulfate d'aluminium exemptes de fer, dans lesquelles on précipite l'alumine par les agents habituels.

D'après Joseph Heibling (*Comptes rendus*, 1894, CXIX, 609), on fait un mélange d'argile, de sulfate de potassium et de sulfate d'ammonium, de manière qu'il corresponde sensiblement à la composition



On façonne ce mélange sous forme de briquettes creuses qu'on soumet à l'action d'une température de 270-280°. Le sulfate d'ammonium se décompose en ammoniac qui se dégage, et en bisulfate d'ammonium qui donne, avec le sulfate de potassium, du bisulfate de potassium. Ce dernier attaque, à cette température, l'alumine de l'argile, avec formation d'alun potassique qu'on peut récupérer par un lavage méthodique. La silice résiduaire peut être employée à la fabrication du ciment. Par cristallisation répétée, on débarrasse l'alun obtenu de fer et on le traite ensuite à l'ammoniac, ce qui donne naissance à de l'alumine gélatineuse tout à fait pure.

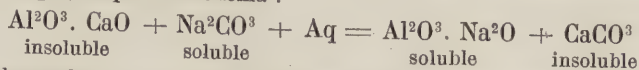
Mais, pour empêcher l'état gélatineux, on soumet la poudre d'alun à l'action de l'ammoniac gazeux, dans une sorte de chambre à chlorure de chaux, ce qui détermine la décomposition de l'alun, qui fournit, par épuisement, de l'alumine à l'état de poudre. Même en supposant que ce procédé puisse être opéré sans difficulté, ce qui est fort douteux, il ne constitue nullement un progrès réel.

Schwahn (U. S. A. P. 514039, 1894) indique un procédé pour éliminer le fer de matières alumineuses, après qu'elles ont été calcinées, broyées et traitées par un mélange d'acides. Le mode opératoire est le suivant :

On pétrit intimement 100 kilogrammes de matières premières avec un mélange composé de 500 grammes d'acide nitrique fort, de 1 kilogramme d'acide chlorhydrique dans 10 litres d'eau et de 1,5 kil. d'acide sulfurique à 66° B^e, et on calcine. L'oxyde ferrique est ainsi transformé en chlorure ferrique, qui se volatilise en même temps que les vapeurs d'acide nitrique. Pour rendre le procédé moins coûteux, on peut remplacer le mélange d'acides par un mélange composé de 2 kilogrammes de chlorure de sodium, 1 kilogramme de salpêtre de sodium, 10 litres d'eau et 3 kilogrammes d'acide sulfurique.

Brunjes (D. R. P. 87908) indique un procédé, destiné à donner à la silice l'état de gros grains, lors de la désagrégation des matières alumineuses, et cela pour pouvoir l'éliminer plus facilement. Ce procédé est basé sur l'addition de certaines substances organiques, tels que le sucre, la mélasse, la farine d'amidon, etc., qui sont carbonisées par l'acide sulfurique, à une température inférieure à 100° C.

Il a été déjà question du procédé de Péniakoff (D. R. P. 80063; D. R. P. 93952; D. R. P. 93857). Dans les brevets allemands 89119 et 108835, se trouve la description de la préparation d'aluminates alcalins par double décomposition d'aluminates alcalino-terreux, l'aluminate de calcium et les carbonates alcalins, par exemple, d'après le schéma :



Dans les brevets allemands 97010 et 107502, dûs aux Frères Raynaud en Belgique, sont indiqués deux procédés pour la désagrégation de matières alumineuses.

Le premier brevet a en vue la préparation de chlorure sodico-aluminique, par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux sur des briquettes, composées d'un mélange de bauxite ferrugineuse, de sel ordinaire et de charbon.

D'après le second brevet, les matières alumineuses chauffées au rouge sombre, avec des sulfures alcal-

36 PRÉPARATION DE SELS DE POTASSIUM SOLUBLES AU MOYEN DE FELDSPATH

lins, se transformeraient de telle manière que l'alumine, débarrassée par lavage des sulfures alcalins et mise en suspension dans l'eau, donnerait du sulfite d'aluminium, sous l'action de l'acide sulfureux gazeux. Le sulfite d'aluminium soluble dans l'eau, ainsi obtenu, peut servir à la préparation d'autres sels d'aluminium.

Blackmore (U. S. A. P. 618772; 1899) décrit la préparation d'aluminates en jetant de l'alumine ou son hydrate dans des sels alcalins fondus, notamment dans le chlorure de sodium fondu et le sulfure de sodium. Les aluminates obtenus servent à la préparation d'alumine ou d'alun sodique. Les gaz acide chlorhydrique et hydrogène sulfuré, qui se dégagent dans cette réaction, sont captés et utilisés.

Le brevet ne renferme pas moins de neuf revendications.

C. H. Hall (U. S. A. P. 663167) fait connaître un procédé de désagrégation de la bauxite par voie humide. Ce procédé consiste à faire bouillir la bauxite avec des lessives de carbonate de sodium et à précipiter la silice dans les lessives d'aluminato ainsi obtenues.

Péniakoff (B. F. 307711) indique une voie toute nouvelle pour séparer le fer et l'alumine dans la bauxite. Dans ce but, la bauxite crue est calcinée légèrement dans une atmosphère faiblement réductrice. La calcination est réglée de telle manière que l'oxyde ferrique que renferme la bauxite est transformé en oxyde ferroso-ferrique magnétique. La bauxite calcinée est alors finement moulue et soumise à l'action d'une série d'appareils séparateurs magnéto-électriques. On réalise effectivement, de cette façon, une sorte de triage, et on obtient, d'une part, un produit contenant trois fois autant de fer que la bauxite primitive, et d'autre part, un produit renfermant d'autant moins de fer et plus d'alumine. Mais il est impossible, pour ainsi dire, d'éliminer tout le fer de la bauxite rouge, sur laquelle avaient porté les essais.

En ce qui concerne l'analyse de la bauxite et des divers dérivés de l'alumine, je renvoie au travail de Lunge et Kéler ⁽¹⁾ et surtout au premier volume des *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* de Böckmann-Lunge ⁽²⁾. On y trouve tout un chapitre qui renferme bien des données considérées, jusqu'à l'apparition de cet ouvrage, comme des secrets de fabrication.

Préparation de sels de potassium solubles au moyen de feldspath de potassium (orthoelase).

Par M. J. G. A. Rhodin.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XX, p. 439).

Les végétaux ne soutirent au sol qu'un nombre restreint de substances minérales; ce sont les sels de potassium, l'acide phosphorique et l'azote, et presque tout végétal peut vivre dans du sable stérile, pour peu qu'on y ajoute ces substances.

En cherchant l'origine des sels de potassium du sol, on trouve que c'est le même minéral, le feldspath (orthoelase), silicate double d'aluminium et de potassium, qui leur donne naissance. L'eau de pluie, tenant en solution de l'anhydride carbonique, désagrège la roche feldspathique, et détermine ainsi la formation de silicate d'aluminium et de carbonate de potassium ou d'un sel analogue. Ces produits sont entraînés dans les vallées, où elles constituent un sol argileux fertile. Mais il a fallu bien des siècles pour en arriver là, et il n'y a aucune chance de réussite si on voulait imiter la nature, bien que des essais eussent été faits dans cette voie, il y a bien des années déjà. C'est ainsi, par exemple, que le professeur Bergstrand de Stockholm avait soumis des couches composées de chaux et de feldspath à l'action de l'eau, pendant des années entières, et il avait constaté que des sels de potassium solubles se forment effectivement, mais en minimes quantités seulement. On avait préconisé également de décomposer la roche feldspathique par le carbonate de sodium, et, à ce point de vue, un grand nombre de brevets avaient été pris, il y a une trentaine d'années. Cependant tous ces procédés n'ont aucune valeur commerciale, parce qu'ils entraînent des frais trop considérables, ce qui fait qu'ils ne peuvent lutter contre les sels de Stassfurt. Il en résulte qu'on doit trouver une méthode très peu coûteuse, et, de plus, on doit pouvoir utiliser le silicate d'aluminium que contient le feldspath. La méthode que je vais décrire plus loin satisfait entièrement à ces conditions.

Mais avant de procéder à la description de cette méthode, il convient d'examiner où le feldspath se trouve en quantité assez grande et dans un état de pureté suffisante, pour permettre de l'utiliser industriellement. En thèse générale, nous devons tourner nos regards vers les contrées où les roches primaires se trouvent à la surface, le feldspath se rencontrant toujours dans des filons enchâssés dans le gneiss. Quelquefois, il se rencontre dans la serpentine, comme, par exemple, dans la partie sud-est de la Pennsylvanie, ainsi que dans le comté de Chester. En Europe, la Scandinavie est particulièrement riche en feldspath; on le trouve encore dans les Monts Oural, qui séparent la Russie de l'Asie. On le rencontre aussi, en petites quantités, en Silésie et dans d'autres régions de l'Allemagne, et, parmi les Iles Britanniques, c'est l'Irlande qui en possède surtout. En Amérique, le feldspath se trouve abondamment répandu, aussi bien dans les régions orientales que dans les régions occidentales. On peut donc dire que ce minéral se trouve un peu partout. Il y a plusieurs siècles déjà, les Chinois — le feldspath est très abondant en Chine — l'avaient utilisé pour la fabrication de la porcelaine. En ce

(1) *Loc. cit.*

(2) Julius Springer, éditeur, Berlin, 1899.

qui concerne la consommation Européenne, on peut l'évaluer grâce aux quantités extraites des mines de Suède, les seules, pour ainsi dire, qui pourvoient le marché européen. C'est ainsi qu'en 1898 on avait extrait là 20 737 tonnes de feldspath. Voici maintenant le procédé que j'ai imaginé pour utiliser le feldspath. Je réduis le produit en poudre fine, dans un moulin à boulets rotatif, et j'en mélange 100 parties avec 53 parties de chaux éteinte et 40 parties de sel commun. Chauffé à 900° C, ce mélange éprouve des modifications chimiques, 80-90 % de potassium contenu dans le feldspath étant transformés en chlorure, sans qu'il soit possible d'expliquer cette transformation. La plupart des chimistes ne pourront s'empêcher de trouver une complète analogie entre ce procédé et la méthode analytique proposée par Lawrence Smith. Cette méthode consiste, comme on sait, à chauffer le feldspath avec un excès de chaux et de chlorure d'ammonium. Mais ici l'explication est aisée : au rouge blanc le chlorure d'ammonium est totalement dissocié, et c'est alors le chlore qui agit sur le feldspath, déjà décomposé par la chaux. On sait aussi, d'autre part, qu'au rouge très blanc, la chaux forme, avec le feldspath, un verre soluble, et celui-ci, subissant l'action du chlore, donne sans doute naissance au chlorure de potassium. Dans mon procédé, au contraire, la température est trop faible, pour permettre à la chaux seule d'agir sur le feldspath, et le chlorure de sodium est à peine volatil. Pour expliquer la réaction, il ne reste qu'à supposer que le sel joue au début le rôle d'un fondant semi-volatil, qui rend plus intime le contact entre la chaux et le feldspath.

Le résultat premier est la formation d'une combinaison zéolithique de chaux et des constituants du feldspath. Et effectivement, le produit, chauffé un peu avec des acides, se décompose, tandis que l'eau en extrait une très petite quantité de potassium. Mais en continuant à chauffer, cette zéolithe agit sur le sel, le potassium, s'empare du chlore et le sodium prend sa place dans la zéolithe. Dans la suite, le sodium acquiert un état de combinaison tel qu'il se volatilise à cette température.

La masse retirée du four est composée de 20-25 % de sels solubles dans l'eau, sels dont 30 % sont constitués par du chlorure de potassium et 70 % par du chlorure de sodium ; le restant de 75-80 % renferme 60 % de silice, 10 % d'alumine et 30 % de chaux. Une grande proportion de chaux reste à l'état d'oxyde de calcium. En ce qui concerne les résultats quantitatifs de la réaction, je vais faire connaître les chiffres qu'ont fournis mes essais. Avant d'envisager l'emploi des sels solubles tels quels, je me suis proposé d'additionner la masse d'un grand excès de chaux, de manière à pouvoir l'utiliser à l'enrichissement et au chaulage du sol.

Dans ce but, j'ai chargé le Dr J. E. Alén, chimiste de la ville de Gothenbourg, de faire un essai avec un mélange composé de 10 parties de feldspath, 10 parties de chaux et 2 parties de sel. Il a constaté qu'en chauffant le mélange au jaune clair, pendant trois heures, le potassium, contenu dans le feldspath, devient soluble, dans les proportions suivantes :

Dans l'eau	40,8 %
Dans l'acide chlorhydrique à 4 %	77,3 »
Dans l'acide chlorhydrique à 38 %	83,7 »

Des essais ultérieurs ont montré qu'une proportion plus forte de sel et plus faible de chaux donne des résultats plus favorables, au point de vue de sels de potassium, solubles dans l'eau.

Un échantillon de feldspath de Suède m'avait donné à l'analyse les résultats suivants :

Silice	65,67
Alumine	19,33
Chaux	0,59
Potasse	10,56
Soude	3,37
Perte au feu	0,36
Non dosé et pertes	0,12
	100,00

Un mélange de 100 parties de ce feldspath, de 40 parties de chaux prix et de 40 parties de sel a été respectivement chauffé pendant trois et six heures. Voici les résultats obtenus.

	Trois heures	Six heures
Sels solubles dans l'eau	21,5 %	21,5 %
Sels solubles dans l'eau, calculés sur feldspath	38,7 »	38,7 »
Contenant K ² O	17,44 »	18,64 »
Contenant K ² O, calculée sur feldspath	6,75 »	7,21 »
K ² O du feldspath rendue soluble	63,1 »	68,2 »

Le résidu insoluble avait la composition suivante.

	Trois heures	Six heures
Silice, feldspath non décomposé	57,47 %	58,44 %
Alumine	10,04 »	8,76 »
Chaux	» »	25,36 »
Alcalis, etc. (CO ²)	» »	7,44 »

On voit donc que ce procédé permet d'extraire la majeure partie de potassium que renferme le feldspath. En réduisant celui-ci en poudre plus fine encore que celle qui a été employée, on pourrait augmenter davantage le rendement. La température du four a été mesurée au moyen d'un pyromètre thermo-électrique ; elle a été de 860-900° C.

De nouveaux essais faits en chauffant le mélange une heure seulement ont fourni des résultats plus favorables encore, comme le trouve le tableau suivant.

Sels solubles dans l'eau.	23,0	%
Sels solubles dans l'eau, calculés sur feldspath	41,4	»
Contenant K ² O.	19,74	»
Contenant K ² O, calculée sur feldspath	8,17	»
K ² O du feldspath rendu soluble.	77,3	»

Composition du résidu insoluble

Silice, feldspath non décomposé	60,37	%	} soluble dans HCl.
Alumine.	6,84	»	
Chaux	23,77	»	
Magnésie	traces		
Anhydride carbonique.	6,52	»	
Alcalis, etc.	2,50	»	

Tout ce qui vient d'être exposé a été écrit il y a un an environ. Depuis, j'ai reconnu que le résidu insoluble peut être utilisé avec avantage dans la fabrication du verre.

J'ai fait des essais sur une grande échelle, et j'ai obtenu 20 % de sels de potassium solubles et une matière qui se prête admirablement à la fabrication du verre, ne nécessitant que l'addition d'une petite quantité de silice et d'alcali. Un grand nombre d'essais ont été faits dans le but de réduire la quantité de chaux employée, de manière qu'il ne soit pas nécessaire d'ajouter de la silice au résidu, pour l'utiliser à la fabrication du verre. Mais si on s'écarte du rapport de 1 : 0,4 : 0,4, on diminue considérablement le rendement en sels de potassium solubles.

On voit par tout ce qui précède que le nouveau procédé, consistant à employer un mélange de chaux et de sel, détermine une décomposition du feldspath beaucoup plus complète que ne pourraient le faire les anciens procédés, utilisant la chaux ou le sel séparément (Brevet n° 11555 de 1847, R. A. Tilgham ; 2983 de 1856, W. E. Newton ; 3185 de 1857, F. O. Wand).

Il y a lieu de signaler que tous les anciens procédés recommandent la *fusion* tandis que dans le nouveau procédé la température est trop faible pour déterminer cet état.

Les essais décrits ont été complétés par des essais faits à Stockholm en Suède, essais qui ont parfaitement confirmé les premiers résultats. Le résidu insoluble renferme, entre autres, du silicate double de calcium et d'aluminium, insoluble dans l'acide chlorhydrique et se formant invraisemblablement pendant l'opération. Il a été constaté également que le chauffage doit être opéré avec grand soin, car un chauffage trop court détermine un mauvais rendement en sels de potassium solubles, et un chauffage trop long a pour conséquence une perte en potassium. Il est à espérer que ce procédé excessivement simple sera essayé en grand, dans les pays abondamment pourvus de feldspath.

Fabrication du graphite par le procédé d'Acheson.

Par M. Francis A. J. Fitzgerald.

(The Journal of the Society of Chemical Industry, vol. XX, p. 443).

Dans ces dernières années le graphite (le produit naturel aussi bien que le produit artificiel) a attiré l'attention des savants et des industriels.

En parlant de graphite il est indispensable de définir exactement ce qu'on entend par graphite. Selon Berthelot, le graphite comprend « toutes les variétés de carbone capables de produire de l'oxyde graphitique par oxydation.

Cette définition, satisfaisante au point de vue chimique, ne l'est pas, quand on considère le carbone au point de vue commercial. Ici, cette définition est trop vague, car elle embrasse également du carbone ne présentant pas certaines propriétés que doit posséder le graphite du commerce de bonne qualité. Il faut rappeler aussi que le développement acquis par le procédé d'Acheson est surtout dû aux besoins de produire du graphite commercial. Comme beaucoup de personnes s'imaginent que le procédé d'Acheson est en relation avec un certain nombre d'autres procédés, il sera utile de décrire brièvement ce procédé. On a décrit trois méthodes de transformation du carbone amorphe en graphite.

1. On chauffe du carbone amorphe, dans le four électrique, à une température très élevée. La transformation en graphite est opérée par « simple élévation de température ».
2. On dissout un excès de carbone dans un métal, à une haute température. On laisse refroidir le métal, et l'excès de carbone s'en sépare à l'état de graphite.

3. On dissout le carbone dans un métal, et on l'en chasse, sous forme de graphite, en y introduisant un autre métal.

Girard et Street (Société Internationale des Electriciens) décrivent un four qui peut être employé à la transformation du carbone en graphite. La méthode consiste essentiellement à laisser agir un arc ou des arcs à la surface du carbone à transformer en graphite.

En 1891, Acheson, faisant des essais sur la cristallisation du carbone, avait découvert le carbure de silicium, corps qu'on appelle ordinairement carborundum. Ayant reconnu la valeur de ce produit, il en avait entrepris la préparation industrielle. Les fours électriques dont il s'était servi étaient du type incandescent; le courant, passant à travers le corps central d'une variété de carbone granulaire, servait à chauffer un mélange de carbone et de silice. Il trouvait presque toujours, dans ces fours, une couche de graphite dans le voisinage du corps central, et en examinant de plus près ce corps, il avait constaté qu'il était le résultat de la décomposition du carbure de silicium, la silice ayant été volatilisée et le carbone étant resté à l'état de graphite. Cette constatation et d'autres encore avaient permis à Acheson de conclure que le carbone amorphe peut être transformé en graphite, en le chauffant, à une haute température, en présence d'oxydes métalliques ou autres, capables de donner naissance à des carbures. Dans ces conditions, le carbone se combine au métal ou au métalloïde, pour former un carbure, qui est alors décomposé, avec mise en liberté de carbone, sous forme de graphite. On devrait admettre qu'il est nécessaire, pour transformer un poids donné de carbone en graphite, de partir de la quantité théorique de métal, devant se combiner avec tout le carbone. Mais les essais d'Acheson ont prouvé qu'une quantité de métal beaucoup moindre que la quantité théorique est à même de transformer le carbone en graphite, ce qui l'a fait conclure que la substance carburogène joue le rôle d'un agent catalytique.

Le Dr Wilhelm Borchers revendique la priorité de la découverte de cette méthode de production de graphite. Dans le fascicule de septembre 1899 de la *Zeitschrift für Elektrochemie*, Journal alors dirigé par Borchers, se trouve un article passant en revue la communication faite par Acheson au Franklin Institute. On peut y lire le passage suivant.

« Bien qu'Acheson prétende avoir découvert, en 1896, la préparation de graphite en partant de carbure amorphe (formation et décomposition d'un carbure), il est acquis que ce n'est qu'à la fin de 1898 qu'il a fait connaître son procédé. Son brevet provisoire est daté du 3 novembre 1898, et le brevet définitif est du 17 janvier 1899, soit près de deux ans après que Borchers eut dit dans le fascicule du 7 mars 1897 de la *Zeitschrift für Elektrochemie* : Je rappellerai brièvement que toutes les substances, capables de se combiner chimiquement au carbone, sont plus ou moins facilement dissociables et favorisent dès lors la cristallisation du carbone. J'indiquerai notamment le bore, le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, l'aluminium, les métaux du groupe du cérium, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le manganèse, le fer, le nickel, etc. Je crois aussi que le carbone se combinant, sous forme de gaz ou de vapeurs, à l'hydrogène, le soufre, etc., peut également amener la cristallisation.

Dans ce même mémoire, consacré principalement à la production de diamant, Borchers dit que, sans l'intervention de la pression, dans la formation et la décomposition, à haute température, de carbures des substances indiquées ci-dessus, il est impossible de produire du diamant et que ce n'est que le graphite qui se forme.

Dans un travail ayant pour objet le progrès de l'électrochimie en 1899 et dû à Borchers (vol. VIII du *Mineral Industry*), on trouve un passage à peu près analogue.

Il est certain que Borchers n'avait pas connaissance du brevet américain 568323, relatif à la fabrication de graphite et accordé à Acheson, le 29 septembre 1896. Le procédé décrit consistait à chauffer les matières au four électrique. Il est intéressant de rappeler que, la même année où Borchers avait émis sa théorie sur la formation du graphite, on avait produit, aux Chutes du Niagara, par le procédé d'Acheson, plus de 162 000 livres de graphite qui ont été lancées dans le commerce.

Au début, le graphite préparé à l'aide de carbone amorphe, par le procédé d'Acheson, servait à la fabrication d'électrodes nécessaires aux opérations électrolytiques, parce que les électrodes faites en carbone amorphe se désagrégent rapidement.

Les premiers essais faits sur la graphitisation du carbone avaient montré qu'une grande variété de graphites pouvait être produite par le procédé d'Acheson, et, tout en développant la fabrication industrielle d'électrodes graphitisées, Acheson avait opéré toute une série d'essais, en vue de produire des graphites aussi bons, sinon meilleurs, que ceux que fournissent les mines de graphite. Ayant toujours en vue la face commerciale de la question, il avait trouvé que c'est l'anhracite, pris comme matière première carbonée, qui donne les meilleurs résultats.

Le four employé à la préparation de graphite par le procédé d'Acheson consiste en un bassin long et étroit, construit en briques réfractaires et garni d'un revêtement réfractaire approprié. A chacune des extrémités du bassin se trouve un faisceau composé de 25 baguettes de carbone, de 4 pouces carrés et longues de 34 pouces. Les faisceaux sont réunis, au moyen de forts câbles en cuivre, aux barres amenant le courant. Le four est rempli avec de l'anhracite à travers le centre duquel passe un noyau composé de baguettes de carbone, noyau qui relie les extrémités du four. La présence de ce noyau est de la plus haute importance, parce qu'à froid l'anhracite est un très mauvais conducteur de l'électricité.

Le graphite ordinaire, préparé pour les besoins de commerce, renferme au-delà de 90 % de carbone. Pendant l'opération de la graphitisation, la majeure partie des cendres que renferme le charbon est volatilisée, et comme les cendres de la plupart des charbons consistent principalement en silice, une quantité considérable de silice est volatilisée pendant la marche du four électrique; elle s'échappe parfois sous forme de vapeur et forme une épaisse couche sur les briques extérieures. S'il s'agit de préparer du graphite très pur, on doit tout simplement chauffer assez longtemps, à une température au-dessus du point de volatilisation des impuretés que renferme le charbon. Un échantillon d'anhracite, conte

nant 5,783 % de cendres, a été traité de cette manière, et le produit obtenu ne renfermait que 0,033 % de cendres. Un charbon électrode qui à près de 2 % de cendres, n'en contenait plus, après l'opération de la graphitisation, que 0,045 %.

Après graphitisation, la résistance électrique du carbone est considérablement diminuée.

Les essais faits pour déterminer la résistance du graphite artificiel à l'action oxydante de l'acide nitrique et du chlorate de potassium ont donné des résultats fort intéressants. Moissan avait montré la nécessité d'avoir recours à des produits aussi exempts d'eau que possible, et nos propres expériences ont confirmé cette manière de voir. L'acide employé est préparé en mélangeant parties égales d'acide nitrique = D 1.42 et d'acide sulfurique concentré, et distillant l'acide nitrique à une température aussi basse que possible. Le chlorate de potassium est employé à l'état de poudre fine, complètement desséchée à 150-170°. On introduit environ 0,3 gr. de graphite dans une petite éprouvette contenant 15 centimètres cubes d'acide nitrique anhydre. On y ajoute alors 4 grammes de chlorate de potassium, par portions de 1 gramme environ. On plonge l'éprouvette dans un bain d'eau et on chauffe à 60°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction, ce qui a lieu au bout de quelques heures. Après quoi, on retire le tube au bain-marie et on décante le liquide surnageant. On lave le graphite résiduaire à l'acide nitrique dilué, puis à l'acide concentré, et on le soumet de nouveau à l'action du mélange oxydant d'acide nitrique et de chlorate de potassium. Toutes les variétés de graphite sont ainsi transformées en oxyde graphitique, bien que la rapidité de la transformation varie d'un cas à un autre. Toutes les variétés de graphite examinées ont été partiellement oxydées; après le premier traitement déjà, elles présentaient une coloration verdâtre, dont l'intensité, toutes choses égales d'ailleurs, dépend de la nature du graphite examiné.

Pour étudier la transformation graduelle du graphite en oxyde graphitique, des quantités égales de graphite en poudre ont été simultanément examinées dans sept tubes à essais. Après le premier traitement, le graphite partiellement transformé d'un des tubes a été lavé à l'acide nitrique dilué, à l'alcool à l'éther, et desséché au bain-marie. Les contenus des six autres tubes ont été soumis une seconde fois à l'action du mélange oxydant. Après ce second traitement, le résidu d'un autre tube a été lavé et desséché, et ainsi de suite. Malheureusement, sept traitements au mélange oxydant n'avaient pas suffi pour oxyder complètement le graphite, l'oxyde graphitique du septième tube conservant sa coloration verte dans l'acide, bien que, lavé à l'alcool et desséché, il fût jaune. Quoiqu'il en soit, ces essais prouvent que chaque nouveau traitement au mélange oxydant exerce une action manifeste. Après le second traitement, la poudre était d'un gris d'ardoise, après le troisième traitement, la coloration virait déjà au jaune, et chaque traitement ultérieur la rapprochait davantage de la teinte jaune du graphite complètement oxydé.

Un échantillon du même graphite, employé pour les essais ci-dessus, a été complètement transformé en oxyde graphitique par la méthode de Studenmaier (*Journal of Society of Chemical Industry*, 1898, p. 880). Après le quatrième traitement à l'acide nitrique et au chlorate de potassium, l'oxyde vert obtenu a été chauffé au bain-marie avec une solution de permanganate de potassium, puis avec de l'eau oxygénée, et il a été obtenu, de cette manière, un bel oxyde graphitique jaune.

Pour comparer le graphite d'Acheson, tel qu'on le prépare pour en faire des creusets, au graphite de Ceylan, ordinairement employé dans ce but, des parties égales de chaque graphite ont été traitées par un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium. Les deux graphites étaient à l'état de grains quelque peu grossiers. Après le cinquième traitement, le graphite de Ceylan a été complètement transformé, par la méthode de Studenmaier, en un bel oxyde jaune. Après sept traitements, le graphite d'Acheson présentait encore toujours un certain nombre de particules de graphite non attaqué. Ces résultats permettent de conclure que le graphite d'Acheson est supérieur au graphite de Ceylan, en admettant que la résistance à l'action des agents oxydants soit une mesure de la valeur des creusets.

Un grand nombre d'échantillons d'anthracite graphitisé, retirés du four à l'état de masses, ressemblent fortement au graphite de Ceylan. Tous deux semblent être composés de couches, et la principale différence qu'on pourrait admettre réside en ce que la formation du graphite naturel a été accompagnée d'une très forte pression, à supposer que le point de départ eût été le carbone amorphe. Si on pouvait soumettre les masses d'anthracite graphitisé à une grande pression, le graphite artificiel ne se distinguerait vraisemblablement pas du graphite de Ceylan, en ce qui concerne l'aspect extérieur évidemment. Ceci pourrait nous faire supposer que le graphite naturel tire son origine d'une variété de carbone anthraciteux, mais l'expérience suivante semble prouver que tel n'est pas le cas. Un fragment d'anthracite a été introduit dans un tube à essai et soumis à l'action du mélange oxydant d'acide nitrique et de chlorate de potassium. Un fragment semblable de graphite de Ceylan a été traité de la même manière. Après que toute action eut cessé, il a été constaté que l'anthracite graphitisé conserve sa forme primitive et qu'il a été superficiellement transformé en oxyde graphitique. Le graphite de Ceylan, d'autre part, a été complètement désagrégué, réduit en poudre fine d'un vert très foncé. Nous n'avons point réussi à trouver une variété de carbone amorphe qui, transformé en graphite, se comporte de cette manière qui semble être la caractéristique du graphite de Ceylan.

Sur l'influence du charbon des anodes dans les phénomènes de l'électrolyse des chlorures alcalins.

Par M. F. Foerster.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, p. 647.)

L'électrolyse de beaucoup de solutions aqueuses nécessite des anodes inattaquables. On emploie souvent, par exemple, dans l'électrolyse des solutions sulfuriques de nickel ou de zinc, des plaques de plomb revêtues de peroxydes, électrodes qu'on peut aussi employer pour beaucoup de réductions électrolytiques de composés organiques. On se sert souvent aussi d'anodes en platine ou en platine iridié. Malgré leur prix élevé, elles sont, dans différents cas, les seules qu'on puisse utiliser. Du reste depuis qu'on est parvenu à préparer industriellement du platine exempt de ruthénium, on peut obtenir de lames de platine iridié d'un demi-mètre carré et plus qui n'ont que quelques centièmes de millimètre d'épaisseur et qui peuvent supporter d'assez fortes charges électriques.

Néanmoins le prix actuel du platine est très élevé et tout en reconnaissant les progrès faits dans la fabrication d'anodes légères, parfois, en les utilisant, on est forcé d'y renoncer partout où l'on prépare par électrolyse des gros produits de prix peu élevé. On les remplace par les anodes en charbon bien qu'on sache depuis longtemps qu'on ne peut, à proprement parler, les considérer comme inattaquables. Le charbon est la seule matière qu'on prenne, aujourd'hui, en considération pour la fabrication électrolytique en grand des alcalis et du chlore à partir des chlorures alcalins.

On ne peut s'occuper que du coke et du charbon de cornue, sortes de charbon qui, obtenues à haute température, sont constituées par du carbone à peu près pur et possèdent une bonne conductibilité électrique. Le charbon de cornue se présente parfois en blocs tels qu'on peut le façonner en électrodes directement utilisables.

Il s'est donc développé une industrie dont le but est de façonner artificiellement des électrodes de forme quelconque en charbon aussi pur et aussi bon conducteur que possible. Cette industrie s'est créée d'abord à Nuremberg, puis s'est étendue en divers endroits de l'Allemagne et de la Suisse et dans beaucoup de fabriques électrochimiques. D'une façon générale, on utilise le procédé indiqué il y a quelque cinquante ans par Bunsen. On mélange à du goudron du charbon de cornue ou du coke pulvérisé ou encore du noir de fumée, on comprime la masse sous une forte pression et on la cuit à la plus haute température possible.

Les charbons obtenus ainsi présentent des propriétés physiques très variables. Tantôt ils sont tendres, tantôt si durs qu'ils offrent une grande résistance aux meilleurs outils. Si la partie goudronneuse n'a pas été absolument carbonisée on peut les considérer, au moins au point de vue chimique, comme identiques au carbone amorphe. Chauffés avec du chlorate de potasse et de l'acide azotique fumant, ils donnent toujours, en effet, à côté de l'acide carbonique, des produits d'oxydation caractéristique pour le charbon amorphe, des composés bruns ressemblant à l'humus, du mellogène, etc. La dénomination graphite de cornue est donc inexacte.

Par contre, on arrive à obtenir du graphite dans les arts en soumettant les mélanges carbonisés dans les fours ordinaires, parfois en présence de certains oxydes, à l'action de la chaleur du four électrique. Les produits ainsi obtenus, ceux de la Société « Le Carbone » en Savoie, ceux d'Acheson au Niagara, ne donnent, avec le chlorate et l'acide nitrique, aucun produit brun, mais de l'acide carbonique et de l'oxyde graphitique ; c'est donc du graphite.

La nature des anodes du commerce est donc très variable. J'ai entendu, à mainte reprise, réclamer un procédé permettant d'apprécier la qualité de ces charbons, surtout au point de vue de l'électrolyse des chlorures alcalins. Les livres et les journaux ne donnent que très peu d'indications satisfaisantes. Aussi, l'année passée, la section chimique de l'école technique supérieure de Dresde a-t-elle proposé un prix pour un procédé permettant de comparer les anodes en charbon en ce qui concerne leur utilisation dans l'électrolyse des chlorures alcalins. M. L. Sproesser a pu donner une solution satisfaisante à cette question et c'est de ses résultats que je vais d'abord parler.

Il fallait, avant tout, arriver à exprimer par des chiffres la résistance des charbons les plus divers aux actions anodiques de l'électrolyse des chlorures. Pour cela, on plaçait verticalement, entre deux lames de platine servant de cathode et sans diaphragme intermédiaire, une plaque rectangulaire du charbon à étudier. Cette plaque était munie d'une tige à sa partie supérieure et tout le système des électrodes était placé dans un récipient bouché avec un bouchon de caoutchouc. Le liquide électrolytique employé était une solution à 20 % de chlorure de sodium, additionnée d'un peu de chromate jaune et maintenue à 60°. On s'est basé sur les importants travaux de Muller pour faire cette addition de chromate. Cet auteur a montré que, dans ce cas, il se forme sur les cathodes une mince pellicule de chromate d'oxyde de chrome qui agit à la façon d'un diaphragme et annule les phénomènes de réduction cathodique qui compliquent beaucoup les réactions anodiques. Dans le circuit, outre la cuve électrolytique et les appareils de mesure du courant, on plaçait 2 voltamètres, l'un à cuivre, l'autre à gaz tonnant. Si, à un moment quelconque, on compare la quantité d'oxygène et d'hydrogène dégagée dans la cuve à celle formée dans le voltamètre à gaz, on obtient l'oxygène, qui existerait dans la solution de chlorure électrolysée s'il n'y avait pas attaque des charbons, à l'état de chlorate et d'hypochlorite.

On déduit la valeur moyenne de ce coefficient, pour toute la durée de l'électrolyse, en répétant plusieurs fois cette détermination. D'autre part, on déduit par l'analyse et d'après le poids de cuivre déposé dans le voltamètre la quantité réelle d'oxygène actif en solution. La différence entre les quantités d'oxygène actif déduites de l'analyse des gaz et de cette dernière mesure donne directement la proportion du travail du courant employé à la destruction de l'anode de charbon.

Numéro du charbon	Désignation du charbon	Volumen des pores en % du volume total	Teneur en cendres %	sans diaphragme				avec diaphragme				Perte de poids après passage de 100 amp.-h. à 18°
				Fraction (2) du travail anodique employée à		Perte de poids après traitement à 60° par 370 amp. h.	L'électrolyse à 18° donne dans le gaz anodique (3)					
				la production d'oxygène actif %	la destruction des anodes %		par oxydation grammes	par émission grammes	au bout de 5 heures		au bout de 23 heures	
						CO ² %			O ² %	CO ² %	O ² %	
1	Graphite de Acheson	22,9	0,8	69	7,5	—	—	—	—	—	—	—
2	» de « Le Carbone (1) » Paris	23,2	3,0	54	16	—	—	—	—	—	—	—
3	Charbon de cornue, très dense, feuilleté	11,2	0,4	63	12	7,3	3,7	—	—	—	—	—
4	» , dense, grenu	12,6	2,3	52	24	10,4	3,4	1,7	4,1	5,4	11,1	2,45
5	» , moins dense.	18,3	0,8	—	—	—	—	1,5	4,4	5,3	12,7	5,95
6	Anodes artificielles des appareils de blanchiment Haas											
	OEtel.	22,2	1,8	61	20	—	—	—	—	—	—	—
7	Anodes artificielles de Conrady	21,1	2,3	56	27	13,0	10,6	1,6	1,3	7,0	8,7	3,72
8	» très dures.	—	6,1	45	31	—	—	—	—	—	—	—
9	» très dures de Dessing.	22,5	1,1	46	37	16,0	5,0	—	—	—	—	—
10	» tendres et faciles à travailler	27,8	4,2	44	41	16,1	32,5	2,9	1,0	13,6	3,7	18,8

(1) La société « Le Carbone » n'a entrepris que depuis quelques mois la fabrication d'anodes en graphite.

(2) Une solution renfermant 50 gr. NaCl et 0,5 gr. K₂CrO₄, pour un volume de 250 centimètres cubes, a été électrolysée pendant six heures, à 60°, avec 2,1 amp. ; l'anode ayant une surface de 7,0 X 4,5 centimètres carrés, c'est une densité de courant de 3,33 amp. décimètres carrés.

(3) L'anode plongeait, avec une surface active de 1 décimètre carré dans une cuve filtrante rectangulaire (Pukall) renfermant au début 400 centimètres cubes d'une solution 5N de NaCl. La solution cathodique, environ 800 centimètres cubes de NaCl à 20 %, était devenue 2N alcaline au bout de 23 heures. Au bout de ce temps, la solution anodique était de 2,5 à 2,9N. L'intensité du courant était de 3 ampères.

(1) La société « Le Carbone » n'a entrepris que depuis quelques mois la fabrication d'anodes en graphite.

(2) Une solution renfermant 50 gr. NaCl et 0,5 gr. K₂CrO₄, pour un volume de 250 centimètres cubes, a été électrolysée pendant six heures, à 60°, avec 2,1 amp. ; l'anode ayant une surface de 7,0 × 4,5 centimètres carrés, c'est une densité de courant de 3,33 amp. décimètres carrés.

(3) L'anode plongeait, avec une surface active de 1 décimètre carré dans une cuve filtrante rectangulaire (Pukall) renfermant au début 400 centimètres cubes d'une solution 5N de NaCl. La solution cathodique, environ 800 centimètres cubes de NaCl à 20 %, était devenue 2N alcaline au bout de 23 heures. Au bout de ce temps, la solution anodique était de 2,5 à 2,9N. L'intensité du courant était de 3 ampères.

Dans le tableau on a consigné cette donnée ainsi que les résultats des déterminations de porosité et de teneur en cendre pour divers charbons. On y trouvera également les observations qui permettent de conclure à l'emploi de ces charbons pour l'électrolyse avec diaphragme et les pertes de poids des anodes à la fin d'une électrolyse de courte durée.

Comme on le voit, l'attaque chimique des charbons est très variable. Les meilleurs sont les graphites artificiels, mais divers charbons de cornue ne leur sont guère inférieurs. Le charbon n° 10, qui donne de mauvais résultats sans diaphragme, en donne aussi avec diaphragme et les charbons qui sont bons pour un cas le sont aussi pour l'autre. On peut donc dire que ce mode d'estimation est tout à fait général en ce qui concerne l'application des charbons à l'électrolyse des chlorures alcalins.

À côté de l'attaque purement chimique des charbons, la seule dont nous ayons parlé jusqu'ici, on observe toujours un émiettement des anodes en particules de charbon inaltéré. La somme de ces deux actions est donnée par la perte de poids de l'anode. Cet émiettement ne provient pas directement du brusque dégagement des gaz formés. Les charbons employés comme cathode, sur lesquels, par conséquent, se fait un dégagement d'hydrogène, ne se détruisent pas. Cette désagrégation provient de l'attaque chimique du charbon entourant des particules déjà ébranlées. L'attaque chimique est donc la cause première et peut servir, aussi dans ce cas, de terme de comparaison. Il n'en est pas moins désirable d'étudier directement la façon dont les charbons se comportent à ce point de vue; pour cela, comme nous le verrons, l'électrolyse de l'acide sulfurique est un moyen très commode.

Quelle est maintenant la réaction qui détruit les anodes durant l'électrolyse des chlorures alcalins? Il se dégage du chlore et de l'oxygène. Le premier de ces gaz n'attaque pas le carbone lui-même mais il peut agir par chloruration des composés hydrocarburés. Vu la haute température à laquelle on prépare les anodes en charbon, ce ne sont que des rares produits de peu de valeur qui peuvent être attaqués de cette façon. Dans l'étude que nous avons faite de quinze espèces de charbons, nous n'en avons trouvé qu'un seul qui fût susceptible d'être chloré: Avec celui là, l'électrolyte, durant l'électrolyse sans diaphragme, devenait alcalin par suite de la disparition, à l'anode, d'une partie du chlore. On peut donc, pratiquement, faire abstraction de ce mode d'attaque des anodes. Il ne reste qu'un agent destructif, c'est l'oxygène. L'attaque chimique des anodes en charbon pendant l'électrolyse des chlorures alcalins est une oxydation.

Le produit le plus important de cette réaction est l'acide carbonique; il se forme aussi une quantité notable de ces substances résineuses et semblables à l'humus, qui se produisent toujours quand on oxyde le charbon par voie humide. Nous savons peu de choses sur la nature de ces composés; ils présentent, à divers points de vue, les propriétés des substances colloïdales; leurs solutions sont précipitées par les sels; ils sont solubles dans l'eau ou dans l'eau faiblement alcaline avec une coloration brun foncé. C'est cette coloration qui se manifeste lorsqu'on plonge dans l'eau un charbon ayant servi d'anode dans l'électrolyse d'une solution concentrée de sel marin. Sous l'influence du courant lorsqu'elles sont en solution, ces substances émigrent vers la cathode et la recouvrent d'un enduit noir. C'est de là qu'est venue l'idée erronée qu'on pouvait transporter électrolytiquement le carbone, comme les métaux, de l'anode à la cathode.

Les différences observées dans les anodes en charbon pouvaient provenir d'une résistance chimique variable créant une oxydabilité plus ou moins marquée. Pour étudier ce point, on employa les charbons précédemment examinés comme anodes pour l'électrolyse d'une solution à 20 % d'acide sulfurique. L'attaque, dans ce cas, est, comme on le sait, excessivement forte. Déjà à la température ordinaire, comme nos essais nous l'ont montré, plus des 90 % du travail du courant est utilisé à la combustion des anodes. Tous les charbons, y compris le graphite, sont attaqués à peu près de la même façon.

La réaction est si forte qu'au bout de 24 heures d'électrolyse, avec une densité de courant de 3,3 amp. par décimètre carré, les anodes sont déjà fortement attaquées. On s'est souvent servi de la perte de poids des charbons ainsi traités pour juger de leur aptitude à l'électrolyse des chlorures alcalins. Mais, comme l'attaque chimique est à peu près la même pour tous, les différences que donne ce mode d'investigation ne se rapportent guère qu'à l'émiettement mécanique qui accompagne la réaction chimique. Cette méthode d'essai, effectuée convenablement, peut servir à compléter celle que nous avons indiquée. Nos essais ont montré que les charbons durs s'émiettent moins que les autres, sans être d'une résistance spéciale à l'action chimique.

Les anodes en charbon sont beaucoup moins attaquées dans la soude que dans l'acide sulfurique; le graphite n° 1 n'est, dans ce cas, même à 60°, que faiblement oxydé. L'attaque des charbons amorphes est notable, mais on trouve des différences beaucoup moins fortes que dans l'électrolyse des chlorures alcalins et l'on ne peut conclure de ces observations à la résistance des charbons.

Si l'on fait abstraction de la très faible oxydabilité des graphites, on voit que la résistance des charbons aux actions chimiques varie très peu et qu'on ne peut guère la déterminer par la façon dont ils se comportent dans l'électrolyse des chlorures alcalins. La cause en est qu'ils influent eux-mêmes sur la quantité d'oxygène dégagée au cours de l'électrolyse et cela en raison de leur porosité.

Comme le montre le tableau précédent, nous n'avons pas trouvé de charbon qui ne présente pas une certaine porosité. Il se trouve donc toujours une certaine quantité de l'électrolyte à l'intérieur du charbon. Au moment où l'on ferme le courant, même si l'on emploie l'acide sulfurique comme électrolyte, on n'observe pas immédiatement un dégagement de gaz à la surface de l'anode. Ce n'est que peu à peu que les bulles de gaz, partant de points isolés, finissent par couvrir toute la surface du charbon et elles paraissent nettement sortir de l'intérieur de l'électrode. L'électrolyse s'effectue donc d'une façon intense sur le liquide enfermé dans les pores de l'anode. C'est par là qu'une électrode de charbon se différencie essentiellement d'une électrode métallique.

L'électrolyte, par diffusion et par transport dû au courant, passe continuellement à l'intérieur du charbon, mais évidemment pas en proportion telle que la concentration du liquide y reste égale à celle

de la solution extérieure. Au contraire, d'après la théorie, les portions de liquide soumises directement à l'électrolyse doivent se diluer d'une façon continue. Plus la quantité de liquide emmagasinée dans les pores de charbon sera forte, plus aussi il y aura électrolyse d'une forte proportion d'électrolyte dilué. Mais, plus une solution de chlorure alcalin est diluée, plus le dégagement anodique d'oxygène est important, toutes choses égales d'ailleurs. Les charbons très poreux seront donc beaucoup plus attaqués que les autres.

Le volume des pores n'est pourtant pas le seul facteur entrant en jeu. Indépendamment du fait qu'il est augmenté par l'extraction continue de la partie soluble des cendres, la nature des pores peut être très différente. C'est ce que montrent les coupes de charbon effectuées par M. Kalkowsky. Lorsque les pores sont réunis à l'extérieur par des canaux nombreux, le liquide qu'ils renferment est en contact assez direct avec l'électrolyte. Il ne faut donc pas vouloir déterminer un charbon par le volume de ses pores, mais il est bon d'éveiller l'attention à l'influence de la porosité sur l'attaque chimique.

L'espace me manque pour décrire les expériences par lesquelles M. Sprösser a contrôlé cette manière de voir. Elles permettent d'expliquer, dans tous ses détails, la façon dont se comportent les anodes en charbon dans l'électrolyse des chlorures alcalins et de corriger certaines idées fausses. C'est ainsi qu'on dit couramment que les faibles densités de courant anodiques sont importantes pour la conservation des charbons, alors que les essais, conformément à la théorie, ont montré que c'est justement le contraire qui a lieu.

Parmi les nombreuses applications de nos théories, je n'en veux citer qu'une. On sait que, dans ces derniers temps, on a proposé pour l'électrolyse technique des chlorures alcalins un dispositif qui, du reste, n'est pas nouveau en soi. Ce dispositif est connu sous le nom de dispositif en cloche et vient prendre rang à côté des appareils à diaphragme et à mercure. L'anode horizontale en charbon se trouve dans une large cloche, en substance isolante, ouverte en bas. Extérieurement à celle-ci et au-dessus de la face inférieure de l'anode, est placée la cathode. L'électrolyte pénètre au-dessus de l'anode et sort, par un trop-plein, du compartiment de la cathode. Met-on cet appareil en circuit, il se forme une solution alcaline dans le compartiment extérieur et il se dégage du chlore du compartiment anodique. La réunion des éléments est empêchée par une zone neutre qui se maintient constamment entre l'anode et la cathode. M. Haussermann ⁽¹⁾ indiquait qu'on pouvait obtenir une lessive alcaline à 100-150 grammes au litre avec un rendement de 85 à 90 % théorique. On dépasserait ainsi, de beaucoup, le rendement des appareils à diaphragme.

Au point de vue théorique, on ne voyait pas très bien comment les doses se passaient, aussi ai-je engagé M. Adolph ⁽²⁾ à étudier de plus près cette question.

Au début, on opéra avec une cloche assez haute et une anode de platine. Comme on pouvait s'y attendre, il se forma, tout d'abord, en quantité théorique, de l'hydrate alcalin à la cathode et il se dégagea, à l'anode, du chlore presque absolument pur. Mais peu à peu les ions — OH émigrèrent à l'anode et atteignirent le liquide chloré alors que le compartiment cathodique ne renfermait que 28 grammes de potasse au litre. A partir de ce moment, le rendement du courant en chlore et potasse décru sensiblement et il se produisit des phénomènes identiques à ceux qu'on observe avec les cuves électrolytiques à diaphragme. Jusque là, tout s'était passé conformément aux théories connues.

Mais il se produisit un changement surprenant lorsqu'on remplaça l'anode de platine par une plaque de charbon. En partant de la concentration en alcali, qui, dans le premier cas, donnait encore le rendement théorique, on n'obtenait plus tout à fait ce rendement. Mais on n'observait aucune diminution à l'anode ni production d'acide hypochloreux causé par la migration des ions — OH. Cela ne se produisit même pas lorsque la solution cathodique devint 2N en alcali. Au contraire, en ouvrant le circuit, on pouvait observer une zone nette de séparation entre les liquides anodique et cathodique, au-dessus de laquelle, dans la cloche, on ne pouvait pas déceler d'hypochlorite. Cette zone ne se mouvait que lentement, du côté de l'anode, à mesure que la concentration en alcali augmentait.

L'examen des gaz produits à l'anode donna l'explication de ces phénomènes. Ceux-ci n'étaient pas, même très peu de temps après la fermeture du circuit, comme avec une anode de platine, du chlore pur. Ils renfermaient des quantités, croissant avec le temps, d'oxygène et d'anhydride carbonique. Ces deux gaz étaient dus à la décharge des ions — OH de l'eau dans l'électrolyse des solutions pauvres en chlorure renfermées dans les pores du carbone. Or si l'on décharge les ions + OH de l'eau, il reste des ions + H. Ceux-ci se trouvent, dans la solution anodique, à côté des ions chlore, cette solution renferme donc de l'acide chlorhydrique libre. Mais la vitesse de migration des ions + H est très grande; l'acide chlorhydrique, même en faible quantité par rapport au chlorure, prendra donc fortement part aux phénomènes de transport.

Dans leur marche vers la cathode, les ions + H rencontrent les ions — OH qui en viennent et ils se déchargent mutuellement en formant de l'eau. C'est ainsi qu'il se forme une zone neutre. C'est ainsi aussi que, dans la masse où l'oxygène se décharge à l'anode, à l'état d'oxygène libre, d'acide carbonique ou de chlorate, le rendement en alcali subit une diminution.

A mesure que se poursuit l'électrolyse, la teneur en chlorure diminue dans le compartiment anodique, le dégagement d'oxygène, la destruction du charbon et les impuretés du chlore augmentent en même temps que la tension s'élève. On fera donc bien de maintenir la concentration constante en introduisant continuellement, à l'anode, une solution de chlorure; on fera écouler du compartiment cathodique la quantité correspondante de lessive alcaline. La rapidité de l'écoulement est donnée par l'intensité du courant employé et la concentration à atteindre. Cette vitesse est assez faible et ne trouble pas le moins du monde l'état de la zone neutre.

(1) *Dingler's polytech.*, Journ., 315, n° 30.

(2) *Cf. Zeits. f. Elek.*, VII, 58.

M. Adolph a effectué un essai d'assez longue durée à la température ordinaire. En une semaine, avec une intensité de courant de 2 ampères et une tension aux bornes de 4,0 volts, il a obtenu 7 litres d'une solution renfermant 80 grammes de potasse au litre. Le rendement électrique fut de 82 % du rendement théorique. Le gaz dégagé à l'anode contenait 96,5 % de Cl, 1,5 % O² et 2,0 % CO².

Nous voyons donc, en fait, que le dispositif de la cloche présente une réelle supériorité sur les appareils à diaphragme tant au point de vue de l'utilisation du courant et de la quantité de sel mis en œuvre qu'à celui du travail dépensé. Ces avantages ne se présentent que si l'on emploie des anodes de charbon et non de platine. La connaissance exacte de la façon dont se comportent les anodes de charbon nous donne immédiatement l'explication scientifique de ce procédé si important pour l'avenir de l'électrolyse.

Pour terminer, je reviendrai sur l'industrie des anodes de charbon pour l'électrolyse des chlorures alcalins. (Ces électrodes pour le carbure et l'aluminium sont préparées d'après d'autres principes dont mon sujet ne comporte pas l'étude). Les fabricants tendent à obtenir des anodes toujours moins poreuses et moins riches en cendres mais, d'après leur mode de préparation, on ne peut les obtenir absolument compactes.

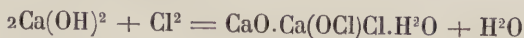
On peut considérer comme le charbon idéal le graphite artificiel de fabrication américaine. Je doute que son introduction présente de grands avantages pour la préparation des alcalis et des hypochlorites — même si son prix le permettait — ; mais il faudrait peut-être chercher à en fabriquer des électrodes pour chlorate et diminuer encore, de cette façon, les frais d'installation des appareils. On pourrait, peut-être, en employant une partie des chutes d'eau, dont disposent les usines de chlorates, préparer, au four électrique, du graphite artificiel et éviter ainsi l'emploi du platine iridié. Il faut laisser à l'avenir le soin de répondre à cette question purement économique.

Formation et composition de l'hypochlorite de chaux

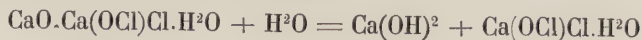
Par M. H. Oitz.

(*Zeitschrift für angewandte chemie*, 14, 105.)

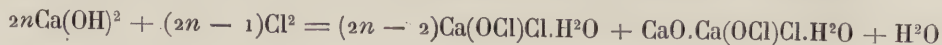
D'après des expériences sur l'action de la chaleur et de l'anhydride carbonique sec et humide sur divers échantillons d'hypochlorite de chaux, l'auteur conclut que la réaction du chlore sur l'hydrate de calcium sec doit être exprimée par l'équation :



mais que l'eau formée tend à réagir d'après l'équation :



en permettant à une nouvelle quantité de chaux de réagir avec le chlore. La présence d'humidité dans la chaux (provenant de l'eau ajoutée pour l'éteindre) tend à donner plus d'importance à la seconde réaction et le résultat général de ces actions successives peut être exprimé par l'équation



La composition d'un échantillon quelconque de chlorure doit donc être comprise entre les formules limites CaO. Ca(OCl). Cl. H²O (35,32 % de chlore) et Ca(OCl)Cl. H²O (48,96 % de chlore).

Ni l'une ni l'autre de ces formules ne peut être acceptée comme formule de constitution des composés qu'elle représente. Pour fixer cette formule de constitution, il faut tenir compte des faits suivants : 1° Le composé CaO. Ca(OCl)Cl. H²O, stable à 100°, dégage de l'oxygène à une température un peu plus élevée, mais pas de chlore ; le résidu CaO. CaCl². H²O ne perd son eau qu'au rouge ; 2° L'autre composé, dont la molécule est probablement 2[Ca(OCl)Cl. H²O], dégage, lorsqu'on le chauffe à 100° dans un courant d'air sec, du chlore et de l'eau.

CORPS GRAS

La chaleur de combustion appliquée à l'analyse des huiles
et les chaleurs de combustion de quelques huiles de commerce.

Par MM. H. C. Sherman et J. F. Snell.

(Journ. of the American Chemical Society, vol. XXIII, p. 164).

La détermination de la chaleur de combustion rend de grands services dans l'analyse de produits organiques. C'est ainsi que le beurre, renfermant une proportion relativement considérable d'acides gras à poids moléculaire bas, a une chaleur de combustion moindre que le lard ou la margarine. Ce fait a été utilisé par Schweinitz et Emory, pour constater la pureté du beurre. Mais la détermination de la chaleur de combustion ne peut guère être appliquée à l'analyse des huiles grasses, parce que les différences entre les poids moléculaires moyens des acides gras qu'elles renferment n'oscillent que dans des limites très étroites. En outre, la présence d'acides gras non saturés n'exerce pas une bien grande influence sur la chaleur de combustion. Stohmann, ayant suivi la méthode au chlorate, avait constaté qu'il n'y a qu'une petite différence entre les acides stéarique et oléique, et qu'il n'y a ordinairement aucune différence entre l'huile d'olive et l'huile de lin.

Mais on peut admettre, *a priori*, que les différences entre les huiles riches en acides hydroxylés (huile de ricin) d'une part, et les cires (huiles de sperme) et les huiles non grasses (huile de résine, huiles de pétrole), d'autre part, sont assez prononcées, pour permettre d'appliquer la détermination de la chaleur de combustion à la recherche de ces huiles, en mélange avec d'autres corps gras.

De plus, nous avons été à même de constater que l'oxydation d'une huile a pour effet une perte de pouvoir calorifique, et que la mesure de cette perte peut souvent donner des indications plus précises que la détermination de l'augmentation en poids. C'est ainsi qu'un produit lubrifiant, composé d'un mélange d'huile grasse semi-siccative et de pétrole, peut subir une augmentation en poids très faible ou nulle, quand on la chauffe au contact de l'air, parce que l'oxydation de l'huile grasse peut être contrebalancée par une volatilisation partielle du pétrole. Mais comme la volatilisation d'hydrocarbures augmente la perte en pouvoir calorifique (calculé sur matière primitive), il est probable que la détermination de cette perte pourra renseigner immédiatement sur la nature défectueuse d'un produit lubrifiant de ce genre. Même en absence d'huiles hydrocarbonées, la détermination de la perte en pouvoir calorifique, à la suite d'une exposition à l'air, pourra donner parfois des indications précieuses, quand il s'agit de savoir si une huile donnée a des tendances à sécher, ou bien si une matière lubrifiante est à même de s'oxyder, ce qui est très préjudiciable, comme on sait.

Dans un certain nombre d'essais que nous avons faits, les huiles ont été exposées à la température de 50° environ, pendant 40 heures, et nous avons constaté une perte de pouvoir calorifique s'élevant jusqu'à plus de 10 %, dans le cas d'huile de lin, pendant que l'huile de lard, traitée de la même manière, n'éprouvait qu'une perte de moins de 1 %. Cependant, les résultats sont influencés par la température et les dimensions de la surface sur laquelle l'huile est étendue.

Nous indiquons plus loin les chaleurs de combustion d'un certain nombre d'échantillons d'huiles du commerce, et les relations qui existent entre cette valeur et les constantes analytiques que l'on détermine généralement.

A l'exception d'huiles minérales destinées au chauffage, on ne semble pas avoir effectué un bien grand nombre de combustions d'huiles. Berthelot ⁽¹⁾ ne mentionne que les résultats obtenus par Stohmann ⁽²⁾, soit deux échantillons d'huile de lin, 9488 et 9439 calories par gramme; deux échantillons d'huile d'œillette, 9597 et 9562; deux échantillons d'huile de colza, 9627 et 9759; trois échantillons d'huile d'olive, 9467, 9458 et 9608. Les déterminations avaient été faites par la méthode au chlorate, et les résultats obtenus ont été corrigés, en divisant par le facteur empirique 0,9857. Ce facteur a été obtenu, en comparant les résultats obtenus, par les deux méthodes, avec des graisses animales solides. Gibson ⁽³⁾, ayant également suivi la méthode au chlorate, avait trouvé 9471 calories par gramme, pour l'huile d'olive, et 10 000 calories, pour l'huile de sperme.

Wiley et Bigelow ⁽⁴⁾, étudiant les chaleurs de combustion des constituants des céréales, avaient trouvé les chiffres suivants, avec les huiles extraites et purifiées au laboratoire: huile de froment, 9359; huile de seigle, 9322; huile de maïs, 9280 calories par gramme.

Merrill ⁽⁵⁾ avait trouvé que la chaleur de combustion d'un échantillon d'huile de noix de coco, pressée au laboratoire, était de 9066 calories par gramme. De plus, Stohmann ⁽⁷⁾, Wiley et Bigelow ⁽⁸⁾, Atwater et Merrill ⁽⁹⁾ avaient examiné, au point de vue de la chaleur de combustion, un très grand nombre d'huiles obtenues par extraction à l'éther. Le travail de Merrill comprend, en outre, la détermination des constantes les plus importantes d'huiles extraites de noix, et ces constantes montrent que les échantillons examinés ne différaient pas sensiblement d'échantillons d'huiles obtenues par les méthodes industrielles.

D'une manière générale, il a été constaté que les chaleurs de combustion d'huiles obtenues par extraction à l'éther sont plus faibles que celles trouvées pour les mêmes huiles, mais provenant du

(1) Journ. Amer. Chem. Soc., 18, 174. — (2) Thermochimie, t. II, p. 565.

(3) Experiment station record, VI, 601. — (4) Report of the storrs (Conn.) Experiment station, 1890, p. 190.

(5) Journ. Amer. Chem. Soc., 20, 309. — (6) Bul. 65, MAINE. — Experiment station, p. 111.

(7) Loc. cit. — (8) Loc. cit. — (9) Loc. cit.

commerce. Il est certain que les différences sont dues à la présence d'autres substances solubles dans l'éther.

Nos recherches ont exclusivement porté sur des huiles du commerce, dont un certain nombre étaient fraîches et pures, tandis que d'autres ont été plus ou moins altérées par le temps et le contact de l'air.

Les chaleurs de combustion ont été déterminées au moyen d'une bombe calorimétrique du type Atwater-Blakeslee (1). En ce qui concerne l'équivalent hydrothermique de l'appareil, on a obtenu des résultats concordants, en calculant les poids et les chaleurs spécifiques des matières constitutives ; au moyen de cinq combustions de sucre de canne, la chaleur mise en liberté par la combustion étant de 3959 calories par gramme de matière brûlée (2) ; à l'aide de trois combustions d'acide benzoïque, la chaleur dégagée étant de 6322 calories par gramme.

Les chaleurs de combustion indiquées dans le tableau représentent la moyenne de deux déterminations (de trois ou de quatre dans un certain nombre de cas). L'écart moyen de chaque détermination de la moyenne a été de $\pm 0,12\%$ de la valeur trouvée (environ 11 calories). Dans trois cas seulement, les écarts ont dépassé $\pm 0,25\%$, soit l'huile de lin III (n° 3) avec $\pm 0,39$ et $-0,31\%$; le pétrole III (n° 4) avec $\pm 0,38\%$; et l'huile de colza II (n° 18) avec $\pm 0,30\%$.

Les résultats obtenus avec la bombe calorimétrique sont des chaleurs de combustion sous volume constant. Pour les réduire sous forme de chaleurs de combustions sous pression constante, il est nécessaire, lorsqu'il s'agit de corps solides ou liquides ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, il est nécessaire, disons-nous, d'ajouter :

$$\left(\frac{1}{2}p - q\right) \frac{T}{M} \text{ calories par grammes.}$$

Dans cette formule, p représente le nombre d'atomes d'hydrogène et q le nombre d'atomes d'oxygène que renferme la molécule ; M est le poids moléculaire de la substance et T la température absolue du calorimètre. Les facteurs, nécessaires à corriger les principaux constituants des huiles à 20°, ont été calculés à l'aide de la composition élémentaire, et les résultats ainsi trouvés ont permis d'établir les facteurs suivants, pour les huiles dont il est question dans cette notice : pétroles américains — 22 calories ; huile de sperme — 18 calories ; huile de ricin et huile de résine — 14 calories ; toutes les huiles composées essentiellement de glycérides d'acides gras non hydroxylés — 15 calories.

Pour être certain de la combustion de l'huile dans la bombe, il a été procédé comme suit : Une petite quantité d'amiante en fibres, placée dans la petite capsule en platine ordinairement employée pour la combustion de corps solides, a été imbibée d'huile à examiner, et enflammée directement par le fil de fer, fondu par le courant électrique.

Pour déterminer les constantes des différentes huiles, on a suivi les méthodes ordinaires. Le poids spécifique a été déterminé au moyen d'une balance de Westphal bien soigneusement calibrée. Les acides libres ont été dissous dans l'alcool, titrés au moyen d'une liqueur alcaline déci-normale et évalués en acide oléique. Pour la détermination de l'indice d'iode, la solution d'iode et la solution de chlorure mercurique ont été préparées séparément et mélangées seulement 24 heures avant l'essai. Il a été ajouté environ deux fois autant d'iode qu'il n'a été nécessaire pour l'absorption, et le mélange a été abandonné à l'obscurité, pendant 18-24 heures.

Des essais à blancs ont été faits avec chaque série de déterminations.

En ce qui concerne les échantillons examinés, il a été fait usage de :

1. Huile de lin âgée de six semaines au moins et provenant directement d'une fabrique d'huiles.
 2. Huile de lin du commerce. Origine inconnue. Elle a été conservée au laboratoire, à l'obscurité et pendant 2 ans environ.
 3. Huile de lin âgée de quelques années. Cet échantillon a été conservé pendant longtemps dans une bouteille remplie à moitié ; celle-ci a été fréquemment ouverte et exposée à l'action de la lumière solaire diffuse.
 4. Huile de lin bouillie, d'origine inconnue.
 5. Huile d'œillette, âgée de plusieurs années, mais conservée à l'abri de la lumière et de l'air.
 6. Huile de maïs, provenant directement d'une huilerie et n'ayant subi aucun procédé d'épuration. Elle a été examinée peu de temps après avoir été reçue.
 7. Huile de maïs du commerce. A été conservée en récipient clos, pendant 3 ans environ.
 8. Huile de maïs brute, d'origine inconnue.
 9. Huile de coton jaune (prime-summer).
 10. Huile de coton jaune (choice-summer).
 11. Huile de coton blanche (choice-summer).
- Ces trois huiles de coton provenaient directement d'une fabrique d'huile de coton. Elles ont été décolores au moyen de soude caustique seulement ; l'huile blanche a été obtenue en partant de l'huile jaune, qui a été blanchie et désodorisée par un procédé secret.
- 12 et 13. Huiles de coton brute, d'origine inconnue.
 14. Huile de coton conservée, pendant quelque temps, dans une bouteille remplie à moitié.
 15. Huile de coton jaune (winter-yellow) très vieille et offrant manifestement les caractères d'une huile oxydée. Bien que d'origine inconnue, il est probable que, fraîche, elle eût été anormale.

(1) W. O. ATWATER et O. S. BLAKESLEE. — *Storrs (Conn.) Experiment station report*, 1897, p. 199.

(2) BERTHELOT et VIELLE (trois déterminations). — *Ann. chim. phys.*, [6], 10, 458, 1887 ; STOHMANN et LANGBEIN (quatre déterminations). — *J. prakt. chem.*, [2], 45, 313, 1892 ; ATWATER et TOWER (sept déterminations).

(3) LOUGUINE (quatre déterminations). — *Ann. chim. phys.*, [6], 13, 330, 1888 ; STOHMANN, KLEBER et LANGBEIN (quatre déterminations). — *J. prakt. chem.*, [2], 40, 128, 1889.

16. Huile de sésame du commerce, âgée de 1 an environ.
 17. Huile de colza du commerce, examinée aussitôt après son arrivée.
 18 et 19. Huiles de colza du commerce, conservées au laboratoire, pendant plusieurs années.
 20. Huile de ricin achetée chez un droguiste en détail.
 21. Huile de ricin, d'origine inconnue; âgée de 1 an au moins.
 22. Huile d'arachide du commerce; âgée de 1 an environ.
 23. Huile d'amandes du commerce; âgée de 1 an environ.
 24. Huile d'amandes du commerce; âgée de plusieurs années.
 25. Huile d'olive du commerce; meilleure qualité, âgée de 1 an environ.
 26. Huile d'olive, d'origine inconnue; marque: « spéciale ».
 27. Huile de menhaden raffinée. Cet échantillon a été conservé, pendant plusieurs années, dans une bouteille pleine et bien close.
 28. Huile de menhaden brute du commerce; âgée de 1 an environ.
 29. Huile de foie de morue fraîche de Bergen.
 30. Huile de foie de morue vieille; décolorée; origine inconnue.
 31. Huile de baleine très pure. L'échantillon, vieux de 20 ans au moins, a été conservé dans une bouteille pleine et bien bouchée.
 32. Huile de lard du commerce de meilleure qualité. L'échantillon a été examiné quelques semaines après son arrivée au laboratoire.
 33. Huile de lard pour graissage, âgée de 1 an environ.
 34. Huile de lard du commerce, âgée de 4-5 ans.
 35. Huile de lard d'hiver extra. Elle a été conservée, pendant 3 ans environ, dans une bouteille remplie en partie.
 36. Huile de sperme, provenant directement du fabricant.
 L'échantillon était vieux de 10 ans environ et a été conservé, la plupart du temps, dans une bouteille bien bouchée et placée à l'obscurité.
 37. Huile de résine lourde, d'origine inconnue.
 38, 39 et 40. Huiles de pétrole du commerce, destinées au graissage.

Huile	Densité à 15,5°	Indice d'iode %	Acides libres en acide oléique %	Chaleur de combustion par gramme	
				Vol. constant calories	Pression const. calories
1. Huile de lin brute I, 1900; fraîche.	0,934	182,4	4,30	9364	9379
2. Huile de lin brute II, 1898 . . .	0,938	175,9	1,22	9379	9394
3. Huile de lin brute III, vieille.	0,947	156,7	5,30	9215	9230
4. Huile de lin bouillie	0,953	150,7	7,40	8810	8824
5. Huile d'œillette	0,926	129,6	2,66	9382	9397
6. Huile de maïs I, 1900	0,924	120,3	3,32	9413	9428
7. Huile de maïs II, 1898	0,926	120,7	2,56	9436	9451
8. Huile de maïs III, brute	0,926	122,4	1,68	9419	9434
9. Huile de coton jaune I	0,920	102,5	0,20	9396	9411
10. Huile de coton jaune II	0,921	106,4	0,32	9401	9416
11. Huile de coton blanche III	0,923	105,5	0,08	9390	9405
12. Huile de coton IV, brute	0,927	103,2	2,28	9397	9412
13. Huile de coton V, brute	0,927	—	—	9336	9351
14. Huile de coton II, vieille	0,929	101,1	0,92	9323	9338
15. Huile de coton III, vieille	0,941	93,7	2,03	9168	9183
16. Huile de sésame	0,924	105,3	1,65	9395	9410
17. Huile de colza I	0,922	107,4	0,82	9489	9504
18. Huile de colza II	0,920	108,6	0,68	9462	9477
19. Huile de colza III	0,926	99,3	2,94	9412	9427
20. Huile de ricin	0,967	84,1	0,26	8863	8877
21. Huile de ricin	0,964	86,9	2,18	8835	8849
22. Huile d'arachide	0,917	105,9	0,16	9412	9427
23. Huile d'amandes I	0,913	98,1	5,13	9454	9469
24. Huile d'amandes II	0,931	89,8	7, »	9311	9326
25. Huile d'olive I	0,917	85,1	2,51	9457	9472
26. Huile d'olive II	0,916	78,8	0,40	9451	9466
27. Huile de menhaden raffinée	0,935	—	0,36	9360	9375
28. Huile de menhaden brute	0,934	—	1,92	9371	9386
29. Huile de foie de morue fraîche.	0,927	165,6	0,56	9437	9452
30. Huile de foie de morue vieille.	0,938	137,3	1,50	9277	9292
31. Huile de baleine	0,924	126,6	0,60	9473	9488
32. Huile de lard I, 1900	0,917	74,3	0,74	9451	9466
33. Huile de lard II, 1899	0,919	72,5	1,25	9447	9462
34. Huile de lard III	0,922	72,9	2,64	9394	9409
35. Huile de lard IV	0,924	60,3	2,34	9372	9387
36. Huile de sperme	0,886	78,7	0,78	9946	9961
37. Huile de résine	0,989	76,9	14,40	10145	10159
38. Huile de pétrole pour graissage I.	0,881	—	—	10797	10819
39. Huile de pétrole p. graissage, II	0,897	—	—	10753	10775
40. Huile de pétrole p. graissage, III.	0,905	—	—	10682	10704

On voit que l'huile de sperme, l'huile de résine et les huiles minérales ont une valeur calorifique beaucoup plus considérable que les huiles grasses, et que, parmi ces dernières, ce sont les huiles non siccatives qui ont des chaleurs de combustion légèrement plus élevées que celles des huiles siccatives. L'huile de ricin présente une valeur exceptionnellement basse, ce qui est probablement dû à la présence de récinoléine, au lieu d'oléine, comme principal constituant.

L'huile de lin bouillie offre également une chaleur de combustion basse. L'huile de coton blanche (choice-summer) ne paraît pas avoir exercé, de par le fait du procédé d'épuration spéciale, auquel elle avait été soumise, une action bien marquée sur l'indice d'iode, ni sur la chaleur de combustion.

Les vieux échantillons à poids spécifique élevé et à indice d'iode bas, ont toujours fourni des chaleurs de combustion plutôt faibles. Les variations de cette dernière valeur sont en relation plus étroite avec le poids spécifique qu'avec l'indice d'iode ou l'acidité.

L'oxydation, déterminée par l'acide et la lumière, semble avoir abaissé la chaleur de combustion et augmenté la densité, de sorte que, pour une huile donnée, le produit de ces valeurs est une constante, que n'affecte ni l'âge, ni l'exposition à l'air et à la lumière.

Dans les cas examinés, ce produit est légèrement plus fort pour les huiles non siccatives, bien que la différence soit nécessairement moins prononcée qu'entre les densités. Parmi les huiles grasses ordinaires, la valeur de ce produit oscille entre 8,80, dans le cas d'huile de lin brute II, et 8,63, pour l'huile d'arachide.

Comparé aux huiles grasses ordinaires, ce produit est un peu plus fort pour l'huile de sperme, et beaucoup plus fort pour les huiles minérales et l'huile de résine.

En divisant la chaleur de combustion par la densité, on obtient une valeur qui oscille entre 10,0 et 10,3, pour les huiles grasses fraîches (elle est plus faible pour les huiles oxydées), mais beaucoup plus forte pour l'huile de sperme et les huiles minérales (11,2 et 11,8-12,3).

Il en résulte donc que la détermination de la chaleur de combustion pouvant être opérée en 40-50 minutes, fournit, surtout lorsqu'on considère ses rapports avec la densité des indications précieuses, au point de vue de la recherche d'huiles minérales ou de résines dans les huiles grasses ou bien d'huiles grasses dans l'huile de spermacéti.

Action de l'alcoolate de sodium sur les matières grasses.

Par M. H. Bull.

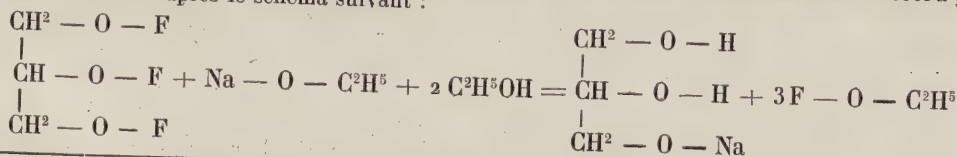
(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIV, p. 814 et 845).

Il y a un an environ ⁽¹⁾, j'avais indiqué une méthode de dosage des acides non saturés dans les huiles de poisson, et, me basant sur les nombreuses analyses faites, j'avais cru être en droit de penser qu'une erreur d'analyse n'était pas possible. Mais il n'en est pas ainsi, comme j'ai eu l'occasion de le constater plus tard, ayant eu recours à un alcool absolu d'une autre provenance. Cette constatation m'a déterminé à examiner la manière dont se comporte, vis-à-vis les matières grasses, une solution normale d'alcoolate de sodium, préparée au moyen d'alcool réellement absolu. Je reviendrai plus loin sur la chimie de cette réaction, mais je dirai dès maintenant que les glycérides ne sont pas du tout saponifiés par l'alcoolate de sodium. Il a été constaté que la présence d'eau est indispensable, pour amener la saponification, mais la quantité d'eau employée, ainsi que la quantité d'alcali en excès, y jouent un rôle prépondérant. Pour que la saponification soit approximativement complète, il faut employer l'eau et l'alcali en excès supérieur à celui prévu par la théorie, et il est possible que ce fait surprenant soit dû à l'état de dissociation de l'alcoolate de sodium. Mais l'expérience prouve qu'un excès d'alcali quelque peu notable exerce une grande influence sur la solubilité des sels de sodium d'acides gras dans l'éther, et il est évident qu'on doit éliminer, *a priori*, l'emploi d'un grand excès. Il s'en suit que, pour obtenir une saponification approximativement complète, on est obligé d'avoir recours à un excès d'eau, l'alcool, en d'autres termes, devra contenir 4 % d'eau. Cette addition d'eau complète, il est vrai, la saponification, mais augmente, en même temps, la solubilité des sels dans l'éther, et tel est également le cas, prévu d'ailleurs, en présence d'un excès d'alcool.

On se servira donc d'alcool à 96 %. L'alcool employé pour les essais à décrire plus loin ne contenait que 0,05 % d'eau. L'éther employé a été traité d'abord au chlorure de calcium et ensuite il a été complètement déshydraté, au moyen de sodium métallique.

En mélangeant l'alcoolate de sodium avec une huile grasse, comme, par exemple, avec l'huile de poisson (exempte d'acides gras libres), et secouant fortement, il y a formation d'une émulsion, au premier moment, et d'une solution claire, au bout de quelques minutes, mais cette solution abandonne bientôt de petits cristaux de monoglycérate de sodium. La solution alcoolique renferme un mélange d'éthers composés d'acides gras, éthers qui se distinguent par leur grande solubilité dans l'alcool à 90 %.

La réaction a lieu d'après le schéma suivant :



(1) *Chem. ztg.*, vol. XXIII, p. 1043.

F désigne un radical d'acide gras. Il est remarquable que, dans cette réaction, 1 molécule de glycéride ne se combine qu'à 1 molécule d'alcoolate de sodium, tandis qu'il faut 3 molécules de NaOH, pour une saponification éventuelle. La réaction a lieu presque instantanément, à la température ordinaire, et sans que la masse elle-même s'échauffe.

Essai I. — 18 grammes d'huile de foie de morue (indice de saponification 185) ont été mélangés avec 10 centimètres cubes d'alcoolate de sodium bi-normal; après 1 heure, la masse a été reprise par 50 centimètres cubes d'éther et transvasée dans un entonnoir séparateur, où le liquide résultant a été agité, à trois reprises différentes, avec 20 centimètres cubes de solution de glycérine à 20 %. Après élimination de l'éther, par distillation, et dessiccation du résidu huileux dans le vide, il a été obtenu 18,4741 gr. d'éther composé d'acide gras.

L'extrait aqueux a fourni, après acidification et traitement répété à l'éther, 0,4470 gr. d'acide gras. La portion d'huile ayant pris part à la réaction s'obtient en défalquant de la prise d'essai la quantité d'acide gras obtenu, soit : $18 - 0,4470 = 17,5530$ gr.

Cette quantité est l'indice de saponification 185 permettant de calculer la quantité d'éther éthylique d'acide gras prévu par la théorie, soit 18,442 gr., tandis qu'il a été obtenu en réalité 18,474 gr. De même, l'indice de saponification déterminé a été de 176,5, au lieu de 176,1 prévu par la théorie.

Essai II. — 2 kilogrammes d'huile de foie de morue ont été refroidis à environ 5°, additionnés alors, en une fois, de 450 centimètres cubes de solution $\frac{5N}{1}$ d'alcoolate de sodium et le tout a été très vigoureusement agité. La masse s'échauffe à environ 15-20° et devient très rapidement épaisse, de sorte qu'elle coule à peine. Après un repos d'une demi-heure, il a été ajouté 1 litre d'éther de pétrole et 1 litre d'eau et agité. La couche éthérée qui se sépare a été lavée à l'eau, additionnée de petites quantités d'alcool ou de glycérine (pour obtenir une séparation de couches plus facile). L'éther de pétrole est chassé par insufflation d'air chaud, les dernières portions d'eau sont déterminées par chauffage au bain-marie et dans le vide. Rendement : 1 960 grammes.

Cet essai avait nécessité 5 heures. On peut dire qu'on peut très facilement obtenir ces éthers composés d'acides gras, et on pourrait aussi les préparer facilement en grand et à bas prix.

Il en résulte que le procédé décrit pour préparer les éthers composés d'acides gras est très simple. L'alcool employé en excès peut être entièrement régénéré, à l'état presque tout à fait pur, par distillation sous pression réduite, de sorte qu'on en consomme en réalité de très petites quantités seulement. Si, au lieu de prendre de l'huile de foie de morue, on emploie l'huile de dauphin ou l'huile de mâchoire de marsouin, on perçoit immédiatement l'odeur intense d'éther éthylvalérianique.

La réaction entre les glycérides et les alcoolates, sert de point de départ à un certain nombre de déterminations analytiques.

1. *Dosage volumétrique de l'eau.* — Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique absolue d'alcoolate de sodium avec une graisse, aucune saponification ne se manifeste, mais en présence d'eau il y a décomposition de l'alcoolate en alcool et hydrate de sodium.

Il suffit donc de déterminer la quantité d'alcali consommé, pour connaître la quantité d'eau en présence. Les essais suivants ont été faits avec une solution normale d'alcoolate de sodium (dans l'alcool absolu) et un échantillon d'huile de foie de morue médicinale à indice acide de 1,2. Pour déterminer le titre de l'alcoolate, on met dans un petit ballon tout à fait sec 5 grammes d'huile grasse et 10 centimètres cubes d'alcoolate normal, on mélange bien et chauffe au bain-marie pas trop chaud, après avoir muni le ballon d'un réfrigérant à reflux. On chauffe pendant trois quarts d'heure, en portant, pendant le dernier quart d'heure, l'alcool à une douce ébullition. On laisse refroidir et titre l'alcali non consommé, après avoir additionné d'environ 20 centimètres cubes d'éther neutre et quelques gouttes de phénolphthaleïne, en se servant d'acide chlorhydrique déminéral. Le dosage de l'eau a été fait par addition de quantités pesées d'eau dans des volumes mesurés d'alcool de diverses concentrations.

Voici les résultats obtenus :

Nos	Employé				HCl $\frac{N}{2}$ consommé cent. cubes	Eau trouvée grammes	Alcool trouvé ‰ en volume	Différence ‰
	Huile cent. cubes	Alcoolate cent. cubes	Alcool cent. cubes	Eau grammes				
1	3	10	—	—	17,9	—	—	—
	3	10	—	—	17,9	—	—	—
	3	10	—	0,0904	8,85	0,0891	—	—
	3	10	—	0,0875	9,15	0,0864	—	—
2	3	10	—	—	16,42	0,0133	99,933	0,033
3	3	10	25 abs.	—	17,15	0,0068	99,966	0,05
4	3	10	25 abs.	—	9,2	0,0783	98,04	0,05
5	3	10	5 à env. 98‰	—	8,95	0,0806	97,99	0,01
6	3	10	5 à env. 98‰	—	6,2	0,1053	94,74	0,01
7	3	10	5 vol. égaux d'alcool abs.	—	—	—	—	—
8	3	10	et d'alcool à 95 ‰	—	6,25	0,1049	94,75	0,01

Le calcul est très facile. Prenons, par exemple, l'essai 4 : $(17,9 - 17,15) + 0,009$ gr. d'eau = 0,0068. Cette détermination volumétrique s'effectue d'une manière analogue à la détermination de l'indice de saponification, mais elle est plus simple, en ce sens qu'il n'est pas nécessaire de peser l'huile.

II. *Dosage de la glycérine dans les graisses.* — La formation du glycérate de sodium, au moyen de graisses et d'alcoolate de sodium, fournit un moyen de doser titrimétriquement la glycérine dans les graisses.

Il est nécessaire de séparer le glycérate de sodium sous une forme tout à fait insoluble, ce qui réussit par addition d'un grand excès d'éther sec, de benzol ou d'éther de pétrole, mais c'est l'éther qui se prête le mieux. On pèse, dans une petite éprouvette graduée d'environ 50 centimètres cubes de capacité, environ 3 grammes de graisse à examiner, on y ajoute 3 centimètres cubes d'alcoolate de sodium bi-normal, on ferme avec un bouchon bien sec, on mélange intimement et chauffe, pendant une demi-heure environ, au bain-marie, à 70°. Après avoir abandonné, pendant une demi-heure, à l'air libre, on laisse couler environ 25 centimètres cubes d'éther sec, on secoue fortement et remplit avec de l'éther jusqu'au trait de jauge, et on mélange intimement, en inclinant l'éprouvette. Après un repos de 3 heures environ, le glycérate de sodium s'est déposé au fond de l'éprouvette, tandis que la liqueur surnageante est parfaitement limpide. On prélève alors 25 centimètres cubes de liqueur limpide, on ajoute environ 10 centimètres cubes d'alcool et quelques gouttes de solution de phénolphthaléine et on titre à l'acide chlorhydrique deci-normal, jusqu'à disparition de la coloration rouge, mais non d'une coloration brune qui pourrait être due à la présence d'acides gras hydroxylés. Le restant, qui se trouve dans l'éprouvette, est titré de la même manière, si ce n'est qu'on y ajoute aussitôt 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique mi-normal. La quantité de glycérine en présence s'obtient en multipliant par 0,009 la différence entre les volumes d'acide chlorhydrique employé.

En se servant toujours de la même pipette de 25 centimètres cubes, on obtient régulièrement, dans la première analyse, un résultat d'environ 0,1 % trop fort, parce que de petites quantités de liquide restent attachées contre les parois de la pipette, mais cette erreur est contrebalancée dans les analyses subséquentes. Du reste, il est probable que les résultats sont trop faibles de 0,06 %, parce qu'il n'est pas tenu compte du volume occupé par le glycérate de sodium.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Huile	Indice acide	Indice de saponification	Prise d'essai grammes	HCl $\frac{N}{10}$		Glycérine trouvée %
				1 cent. cubes	2 cent. cubes	
Huile de baleine N° 2.	3,6	188,3	2,6689	12,0	39,67	9,54
" " " "	3,6	188,3	2,8137	10,97	40,23	9,57
" " " "	3,6	188,3	2,7771	11,45	40,13	9,56
" " N° 1.	0,86	188,6	2,4563	14,55	40,74	9,81
" " " "	0,86	188,6	2,4171	13,97	39,8	9,83
Archie Sperm Oil	3,4	121,5	3,9577	20,95	28,33	1,72
" " " "	3,4	121,5	3,7094	21,23	28,39	1,77
Huile d'haakjarring	2,6	148,5	3,0177	16,25	31,35	4,63
" " " "	2,6	148,5	2,9716	14,61	29,52	4,60

La difficulté de la détermination git dans le changement de teinte, et peut-être un autre indicateur conviendrait mieux.

La teinte brune de la liqueur étherée n'est pas uniquement déterminée par les sels des acides gras hydroxylés, mais aussi par d'autres substances que contient l'huile, peut-être par certains alcools gras que l'alcoolate de sodium résinifie. Une huile de sperme tout à fait blanche, à indice acide 0 et indice de saponification 129, avait produit une solution d'un brun foncé ; aussi les résultats du dosage ont été peu satisfaisants : 1,27 et 2,44 % de glycérine. Ce qu'il y a de mieux à faire, dans des cas semblables, c'est de séparer la liqueur étherée claire aussi complètement que possible d'avec le glycérate et de la remplacer par de l'éther frais, d'agiter et de laisser déposer. La solution d'alcoolate de sodium employée doit être presque incolore ; la formation d'une coloration brune, par le repos, serait l'indice de la présence d'humidité. En additionnant la solution d'alcoolate de sodium de 20-40 fois son volume d'éther, la liqueur obtenue demeure limpide comme l'eau, pour peu qu'il n'y ait pas d'humidité, l'eau y produisant un trouble opalescent.

Je dirai, en passant, que je n'ai pas encore réussi de déterminer, par cette méthode, la glycérine réelle contenue dans la glycérine commerciale. L'addition d'éther provoque la précipitation de l'oxyde de sodium, en même temps que celle du glycérate de sodium. Sous ce rapport, le benzol se comporte de la même manière.

La méthode décrite permet aussi de doser l'eau dans la glycérine du commerce, mais le dosage est assez difficile et ne présente qu'un intérêt secondaire. Aussi je ne parlerai que d'une observation assez intéressante que j'ai faite. Lorsqu'on additionne 10 centimètres cubes d'alcoolate de sodium normal de 1 gramme de glycérine, qu'on mélange et qu'on ajoute ensuite 5 centimètres cubes d'huile grasse, il y a formation d'un abondant précipité de glycérate de sodium, provenant en partie de la glycérine ajoutée, en partie de l'huile. Si on chauffe alors le mélange à 70-75°, en agitant fréquemment, le précipité se dissout peu, dans l'espace d'une heure, l'eau contenue dans la glycérine ajoutée décomposant peu à peu le glycérate en glycérine et hydrate de sodium ; ce dernier saponifie alors l'huile grasse en présence. Le glycérate de sodium agit donc d'une manière analogue à l'alcoolate de sodium ; ce n'est qu'en présence d'eau qu'il saponifie lentement, parce qu'il est difficilement soluble dans l'alcool.

II. *Préparation d'alcool absolu.* — Le fait que l'alcoolate de sodium ne saponifie les graisses qu'en

présence d'eau, fournit un moyen de préparation d'alcool absolu. On sait qu'il n'est guère possible de déshydrater complètement l'alcool, au moyen de chaux vive ; il y reste, comme j'ai pu m'en assurer, environ 0,3-0,4 % d'eau. On détermine par la méthode décrite dans un alcool de ce genre, à peu près absolu, la quantité d'eau à éliminer, on y dissout la quantité voulue de sodium ou d'alcoolate de sodium, on ajoute un excès d'huile aussi neutre que possible, on chauffe un peu au réfrigérant à reflux et distille l'alcool au bain-marie ordinaire, et dans le vide, à la fin de l'opération. On réussit, de cette manière, à préparer de l'alcool réellement absolu.

Sur la détermination des composants non saponifiables de l'oléine du commerce.

Par M. P. Neff.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, p. 309.)

Comme on le sait, c'est la teneur en « graisse » de l'oléine commerciale qui détermine sa valeur. Déterminée par saponification, cette teneur en graisse est donnée par les acides liquides et solides et les corps gras neutres, déterminée par distillation, par les acides liquides et solides. Les autres composants qu'on trouve, en général, dans les produits commerciaux sont : 1° De l'eau ; 2° des matières minérales ; 3° des substances non saponifiables. Les matières minérales, fer, chaux et cuivre, proviennent des appareils et des récipients où l'on a conservé l'huile, ils n'existent, en général, qu'en très petite quantité, on en trouve rarement plus de 0,1 %. L'eau est aussi, le plus souvent, en proportion très faible, on peut la reconnaître, lorsque l'oléine en contient plus de 1 %, au sel aspect du produit. Par contre, il est aussi impossible de reconnaître à première vue les composants non saponifiables, dont la teneur atteint 10 % et qui se trouvent aussi dans les produits de distillation de l'oléine, que les acides ou les corps gras neutres eux-mêmes.

Ce n'est que grâce à une longue habitude et à un coup d'œil très exercé qu'on arrive à discerner une teneur relativement élevée en hydrocarbures d'après la fluorescence bleuâtre (et non verdâtre) de l'oléine. Tandis que la teneur en acide gras solide — acide stéarique et palmitique et acide isoléique dans les produits de distillation — fait varier le point de fusion, et tandis que l'on reconnaît facilement les corps gras neutres par des méthodes bien connues et très généralement employées, il est plus difficile de déterminer quantitativement les composants non saponifiables de l'oléine. Bien que beaucoup de méthodes aient été indiquées pour cette détermination, il ne semble pas qu'on puisse en indiquer une seule réellement pratique et rapide. Elles sont toutes, ou inexactes ou trop compliquées. En outre, aucune d'elle n'est adoptée d'une façon générale. Cela suffit à expliquer les grandes différences que présentent les résultats d'analyses faites par divers chimistes sur un même produit, — différences que j'ai souvent eu l'occasion d'observer.

Dans la « Hammonia Stearin Fabrik » de Hambourg, on emploie un procédé qui, à ma connaissance, n'a pas été publié et n'est pas généralement connu. Il n'est guère employé que par quelques chimistes. J'ai étudié cette méthode au double point de vue de sa commodité et de son exactitude et je veux communiquer les résultats que j'ai obtenus. Peut-être quelqu'autre chimiste voudra-t-il contrôler mes expériences et peut-être arrivera-t-on ainsi à faire adopter généralement une méthode pratique et exacte.

Pour déterminer quantitativement les composants non saponifiables de l'oléine, c'est-à-dire les hydrocarbures (1), je procède comme suit :

On pèse exactement 10 grammes de l'oléine à étudier dans un ballon de 200 centimètres cubes de capacité et l'on y ajoute 75 centimètres cubes d'alcool à 95 %. On dissout 5 grammes de potasse caustique dans la plus petite quantité d'eau possible, on la verse dans le ballon et l'on chauffe le tout sur le bain-marie, au réfrigérant ascendant, pendant trois quarts d'heure.

Une fois la saponification terminée, on retire le ballon et on ajoute 50 centimètres cubes d'eau au liquide bouillant. Du trouble qui se produit dans le liquide, on peut déjà juger de la plus ou moins forte teneur en hydrocarbures ; si cette teneur est inférieure à 3 % la solution reste généralement claire. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans un entonnoir à robinet et on lave deux fois avec un peu d'eau. On ajoute alors quelques gouttes de phénolphthaléine et on acidifie faiblement avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis on rend faiblement alcaline la solution en ajoutant avec précaution quelques gouttes de potasse. On ajoute alors, avec une pipette, exactement 50 centimètres cubes d'éther de pétrole, on agite fortement à plusieurs reprises et on laisse déposer. (L'éther de pétrole doit bouillir au-dessous de 80° et ne pas laisser de résidu fixe dans l'éthuve à 110°.)

Si la couche de pétrole ne se sépare pas aussitôt de la solution de savon, on n'aurait qu'à ajouter quelques gouttes d'alcool pour provoquer cette séparation. On laisse écouler la solution de savon, on laisse de nouveau reposer et on fait couler le résidu de la solution aqueuse et quelques gouttes d'éther

(1) On peut se demander si tous les composants non saponifiables sont des hydrocarbures vraisemblablement ils renferment aussi des anhydrides d'acides gras, des lactones et autres produits de condensations, composés qui ne peuvent être saponifiés et sont solubles dans l'éther de pétrole. Pour simplifier nous appellerons tous ces composants du nom général d'« hydrocarbures ».

de pétrole. On prélève ensuite avec une pipette 25 centimètres cubes de la solution étherée, on verse le liquide dans un verre taré, on évapore au bain-marie, on sèche à 110° jusqu'à poids constant et on pèse le résidu. La quantité trouvée, multipliée par 20, donne le % d'hydrocarbures de l'oléine.

Il est évident qu'une fois l'extraction par l'éther de pétrole effectuée, le volume de celui-ci n'est plus égal à 50 centimètres cubes. Pour mesurer la diminution de volume j'ai effectué cette opération dans une mince éprouvette graduée de 250 centimètres cubes de capacité. En prenant 50 centimètres cubes d'éther de pétrole j'ai toujours observé que le volume de la couche étherée n'était plus, après agitation, que de 40 centimètres cubes, tandis que le volume de la solution de savon augmentait de 9 à 10 centimètres cubes. Il se dissolvait donc dans ce liquide 9 à 10 centimètres cubes d'éther de pétrole, soit 20 % de la quantité totale. On peut donc se poser la question suivante : le résultat obtenu est-il de 20 % trop élevé, c'est-à-dire si l'analyse indique une teneur en hydrocarbure de 6 %, la teneur réelle n'est-elle que de 5 %, ou le pétrole dissous renferme-t-il la même proportion d'hydrocarbures que la couche surnageante ? D'un autre côté les résultats seraient trop faibles si la majeure partie des hydrocarbures se dissolvaient dans le pétrole dissous et si la couche surnageante n'en renfermait qu'une faible proportion. L'expérience seule pouvait répondre à ces questions et décider de l'exactitude de la méthode. Aussi se décida-t-on à instituer des essais de contrôle sur de l'oléine pure additionnée de quantités variables et connues d'hydrocarbures. La préparation en grandes quantités de ces hydrocarbures présentait, dès l'abord, quelque difficulté ; ce ne sont pas en effet des paraffines pures, on ne pouvait donc employer des paraffines. On essaya donc d'utiliser les derniers produits de distillation des acides gras où se sont concentrés, pour ainsi dire, les hydrocarbures, pour en séparer totalement ces hydrocarbures. On n'arriva à aucun résultat en saponifiant la masse par la chaux et la magnésie et extrayant ensuite par la benzine, le savon calcaire se dissolvait complètement. Il est également impossible d'agiter la solution de savon sodique avec de la benzine car, en présence d'une aussi forte proportion d'hydrocarbures, ce savon est insoluble dans l'eau et est entraîné par les hydrocarbures. Après nombre d'essais infructueux, on arriva au but par le procédé suivant, procédé qu'on pourrait employer, avec quelques modifications, pour éliminer les hydrocarbures.

On chauffe à 120° une quantité pesée quelconque de produits de distillation renfermant environ 70 % d'hydrocarbures et l'on saponifie par la quantité calculée de soude caustique dissoute dans deux fois son poids d'eau. Au bout de quelques temps on ajoute à la masse, en l'agitant et la chauffant, suffisamment de sciure de bois pour qu'elle semble sèche. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'eau. On laisse alors refroidir, on place la masse dans un appareil à extractions et on extrait à la benzine jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule soit limpide, ce qui se produit au bout de peu de temps.

On évapore la benzine et on sèche, pendant quelques heures, le résidu à 110°-120°. On obtient ainsi, presque quantitativement, les hydrocarbures, tandis que les savons restent avec la sciure.

Avec de l'oléine absolument exempte d'hydrocarbures et les hydrocarbures ainsi obtenus on prépare des oléines à teneur déterminées en substances non saponifiables, puis on fit l'analyse des échantillons ainsi préparés par la méthode que nous avons décrite.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Echantillon Nos	Quantité d'hydrocarbures		Echantillon Nos	Quantité d'hydrocarbures	
	ajoutée %	trouvée %		ajoutée %	trouvée %
1	1,84	1,90	7	4,75	5,00
2	1,00	1,10	8	6,08	6,23
3	1,20	1,35	9	7,03	7,15
4	2,50	2,70	10	8,12	8,32
5	4,08	4,20	11	9,90	10,07
6	2,42	2,45	12	10,50	10,75

Comme on le voit les résultats analytiques concordent très bien avec la réalité, ils sont toujours un peu trop forts ce qui provient, même dans les meilleures conditions opératoires, de l'évaporation de l'éther de pétrole (1/2 à 1 centimètre cube, d'après mes recherches, quand on opère avec 50 centimètres cubes). Si l'on veut tenir compte de cette perte, l'on obtiendra des résultats rigoureusement exacts. Néanmoins sans correction, les différences sont si faibles que l'on ne peut que recommander cette méthode pour la détermination des hydrocarbures dans l'oléine.

CHIMIE AGRICOLE

Méthode pour déterminer la disponibilité de l'azote organique dans les engrais du commerce

Par M. John Philipps Street

(The Journal of the American Chemical Society, 1901, p. 330.)

De tous les éléments qui sont nécessaires à l'alimentation des plantes, l'azote est le plus important, non seulement parce qu'il est le plus cher, mais encore parce qu'il constitue, au point de vue de l'application des engrais, le facteur principal de la croissance de la jeune plante. L'azote du nitrate de soude et du sulfate d'ammoniaque est, comme on sait, facilement assimilé par la plante en raison de la solubilité de ces sels.

Pour l'analyse de ces sels, il existe des méthodes qui donnent des résultats très satisfaisants. Mais la grande demande d'azote de la part des agriculteurs et le désir d'utiliser, autant que possible, tous les sous-produits ou résidus, ont induit les fabricants d'engrais à chercher des combinaisons organiques de l'azote comme matériaux à mélanger avec les différents engrais qu'ils fabriquaient. Parmi ces produits les plus employés sont le sang séché, le poisson séché, la farine de sabots, les os moulus, les dépôts d'égoût, la farine des graines de coton et la farine des graines de lin.

La pratique a montré que toutes les formes d'acide organique sont disponibles pour la plante et les a rangées parmi les meilleures sources d'aliments pour les végétaux. Les fabricants ne se sont pas arrêtés en si beau chemin, ils ont cherché d'autres matériaux qui fussent peu coûteux et dont la substance inerte pût servir de véhicule à leurs engrais. Cette sorte de matériaux résidus de tannerie, débris de cuir, poils etc., est entrée dans l'usage.

Tandis que quelques plantes peuvent assimiler l'azote libre, d'autres l'azote à l'état de composés organiques, d'autres encore l'azote à l'état de sels d'ammonium, les nitrates sont assimilés avec la plus grande facilité par toutes les classes de plantes. C'est aussi la forme sous laquelle se retrouve, en dernier lieu, tout composé azoté introduit dans le sol. La rapidité avec laquelle s'effectue cette transformation dépend de la nature du composé, de la température et de l'état du sol. Si, pour un sol donné, nous déterminons la rapidité avec laquelle les engrais ne pouvant être assimilés directement par les plantes sont transformés en nitrates, nous aurons la mesure de la valeur de chaque engrais particulier. Tel est l'objet du travail consigné dans les pages qui suivent.

HISTORIQUE

Müntz et Girard ont déterminé le taux relatif de la nitrification de quelques engrais. Une quantité d'engrais a été bien mélangée avec un sol naturel, le mélange a été convenablement humecté, gardé à la température de 15 à 25°, et, au bout d'un espace de temps déterminé, épuisé par l'eau. Dans la portion filtrée les nitrates ont été dosés. Bien entendu, il a été tenu compte des nitrates qui existaient dans le sol au début de l'expérience.

La durée des expériences a varié de 30 à 34 jours. Les quantités d'azote transformées en nitrates et celles extraites du sol par une culture de maïs sont consignées dans le tableau suivant :

	Nitrifié en 30 jours ‰	Extrait par mois ‰
Sulfate d'ammoniaque	75,0	76,7
Sang séché	72,4	55,0
Corne grillée, fine	71,0	60,1
Poudre de viande	70,4	»
Rognures de corne, fine	55,5	53,3
Poudrette grossière	18,1	14,9
Cuir grillé, fin	11,6	38,3
Déchets de cuir, bruts	0,4	»

Dans une autre série l'ordre de la nitrification a été le suivant : guano, criquets séchés, cafards séchés, poudre de viande, sang séché. La différence entre les trois dernières substances est insignifiante. La nature du sol exerce une grande influence sur la rapidité de la transformation.

La nitrification la plus active a été observée dans un sol léger de Joinville ; puis dans un sol de jardin, puis dans un sol à base de craie, enfin dans un sol marneux. La nitrification a été insignifiante dans un sol argileux très calcaire, excepté avec le fumier de vache et une culture de lapins, et nulle dans un sol tourbeux acide, avec les mêmes exceptions.

P. Bonème (1) a dosé les nitrates dans les eaux de drainage d'un sol sablonneux manquant de chaux et traité par des engrais. A la fin du premier mois, les engrais se sont nitrifiés dans l'ordre suivant : guano de poisson (nitrification la plus rapide), sang, tourteau, sulfate d'ammoniaque. En présence de carbonate de chaux, la nitrification a été plus rapide, mais l'ordre est resté le même.

(1) *Exper. Station Records*, t. IX, p. 732.

TABLEAU I
AZOTE NITRIQUE DANS 100 GRAMMES DE SEL

	1 mois milligrammes	2 mois milligrammes	3 mois milligrammes
Sol.	4,2	5,0	5,0
» et sulfate d'ammoniaque	22	29	35
» et sang séché	66	74	85
» et tourteau	59	82	95
» et guano de poisson	74	110	113
» et carbonate de chaux	6,2	7,3	6,0
» » » , sulfate d'ammoniaque	75	133	186
» » » , sang séché	123	151	159
» » » , tourteau	97	139	137

On voit qu'en l'absence de carbonate de chaux, le sulfate d'ammoniaque se transforme en nitrates beaucoup plus lentement que les substances organiques azotées mises en expérience. En présence de carbonate de chaux, les quantités de nitrate fournies par le sulfate d'ammoniaque pendant le premier et le deuxième mois, sont inférieures à celles produites par les substances organiques.

Mais, à la fin du troisième mois, c'est le sulfate d'ammoniaque qui tient la première place au point de vue de la formation de nitrate.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Effet de la dilution du sol. — Dans des expériences préliminaires, nous avons cherché à nous rendre compte de l'effet que devaient produire les variations des proportions relatives de sol et d'engrais. 3000 grammes d'un sol sablonneux provenant d'un pâturage ont été tamisés, mélangés avec du sang séché (la quantité de sang ajoutée dans un cas correspondant à 1 gramme d'azote, dans l'autre cas à 0,5 gr., et dans l'autre encore à 0,25 gr.), et les mélanges ont été gardés dans un endroit obscur pendant 14 jours. Les mélanges ont été arrosés à des intervalles convenables, de façon à maintenir la proportion de 10 % d'humidité qu'ils avaient au début. La température était d'environ 27°. Au bout de 14 jours les mélanges ont été épuisés par l'eau et dans la solution obtenue, les nitrates ont été dosés par la méthode Tiemann-Schulze. Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

TABLEAU II

	Dilution	Nitrates grammes	Nitrification %
Sol.	»	0,0963	»
» et 1 gr. d'azote	1/3000	0,4564	36,0
» et 0,5 gr. d'azote	1/6000	0,3626	52,3
» , 0,5 gr. d'azote et 1,785 de carbonate de chaux	»	0,5043	81,6
» et 0,25 gr. d'azote	1/12000	0,2354	55,6

On voit que la dilution exerce une influence considérable sur la rapidité de la nitrification et que la présence de chaux augmente la nitrification dans la proportion de 1 : 1,56. La quantité d'engrais appliquée au sol ne dépasse pas 30 livres d'azote par acre. En supposant que le poids moyen d'un pied cube de sol soit de 80 livres, que le sol soit labouré à une profondeur de 6 pouces, nous arrivons à une dilution de l'engrais atteignant 1/57000, c'est-à-dire, à une dilution beaucoup plus grande que dans les expériences ci-dessus.

Mais il ne faut pas perdre de vue que l'engrais n'est jamais intimement mélangé au sol ; il en résulte que la dilution réelle de l'engrais est probablement inférieure à 1/12000. Ce serait notamment le cas pour les engrais qui, comme le sang séché, sont insolubles dans l'eau. Les engrais solubles, comme le sulfate d'ammonium, diffusent jusqu'à ce qu'ils soient fixés par le sol, ou jusqu'à ce que l'eau du sol arrive à une composition constante.

La diffusion des sels dans le sol doit être un processus très lent.

TAUX DE LA NITRIFICATION

Les expériences ayant pour objet la détermination du taux de la nitrification ont été effectuées comme il suit :

Les engrais employés avaient été fournis par l'Association of Official Agricultural Chemists pour vérifier les méthodes de dosage de l'azote assimilable dans les engrais. Un sol argilo-sablonneux, pris sur un pâturage, a été tamisé sur un tamis grossier (6 mailles au pouce carré), et 1000 grammes de ce sol ont été intimement mélangés avec une quantité d'engrais contenant 0,6 gr. d'azote. Les mélanges ont été placés dans de grands cristallisoirs gardés dans un endroit obscur et arrosés suffisamment pour porter la teneur en eau de 6,3 à 11,6 %. De temps à autre les vases étaient pesés et l'eau évaporée était remplacée. La température était de 28 à 30° et l'expérience a duré trois semaines. Dans les essais additionnés de carbonate de chaux, la quantité de base était exactement suffisante pour neutraliser l'acide nitrique qui devait se former, si la totalité de l'azote de l'engrais était convertie en cet acide. A la fin de l'expérience, les nitrates ont été extraits et dosés par la méthode Tiemann-Schulze ;

les nitrates qui préexistaient dans le sol, ont été défalqués du nombre final. Voici les résultats obtenus :

TABLEAU III

	Taux				Disponibilité		
	Sans CaCO ³		Avec CaCO ³		Essai par KMnO ⁴	Essai par le pepsine	Essai par la culture
	‰	Rang	‰	Rang			
SÉRIE I							
Sang séché	34,8	100	54,9	100	94,4	94,7	73,3
Farine de graines de coton	33,9	97	54,8	100	91,1	91,1	64,8
Poisson séché	30,3	87	46,5	85	88,7	67,3	63,9
Dépôt d'égoût	26,2	75	34,8	63	88,3	56,4	49,4
Guano.	22,4	64	35,8	65	75,1	56,4	»
Os	18,9	54	16,6	30	64,2	92,3	16,7
Os (six semaines).	21,7	»	17,4	»	»	»	»
Sulfate d'ammoniaque	1,3	4	31,1	55	100	100	»
» de soude	»	»	»	»	100	100	100
SÉRIE II							
Farine de grains de coton.	26,7	»	»	»	»	»	»
Sulfate d'ammoniaque	3,4	»	32,6	»	»	»	»

En raison de la quantité étonnamment minime de sulfate d'ammoniaque nitrifiée dans l'expérience de la série I, la même expérience a été répétée. Elle a duré 26 jours à la température de 23 à 26°. Le sol a été pris sur le même pâturage que celui employé pour les expériences de la première série, mais il en différait quelque peu, vu qu'il contenait 0,1641 gr. d'azote nitrique par kilogramme, tandis que le premier sol en renfermait 0,0595 gr.

TAUX DE NITRIFICATION ET DISPONIBILITÉ DE L'AZOTE

Sous le tableau III, nous avons consigné les résultats obtenus par des essais de culture d'avoine et d'herbe (Jenkins et Britton), et les résultats de l'analyse par la méthode à la pepsine et l'acide chlorhydrique et par le permanganate neutre des matériaux employés dans les expériences de nitrification.

L'ordre de disponibilité déterminé par le permanganate neutre et par les essais de culture, correspond exactement à l'ordre de la nitrification, excepté dans le cas du sulfate d'ammoniaque. La méthode d'analyse basée sur l'emploi de pepsine-acide chlorhydrique donne des résultats qui placent la valeur des os immédiatement après celle du sang séché et au-dessus de celle de la farine de graines de coton, ce qui ne répond pas à la réalité.

L'état mécanique des matériaux doit évidemment exercer une grande influence sur le taux de la nitrification. Il est possible que les engrais renferment deux ou plusieurs composés azotés qui ne sont pas attaqués avec la même rapidité par l'organisme nitrifiant. La nitrification des os a atteint 18,9 ‰ en 3 semaines et 21,1 ‰ seulement en 6 semaines.

EFFET DU CARBONATE DE CHAUX

En exprimant par 100 la quantité de nitrate formée en l'absence de chaux, les quantités de nitrates fournies par les différents engrais en présence de chaux ont été les suivantes :

Sang séché	158	Dépôts d'égoûts	133
Farine de graine	162	Os (trois semaines)	88
Poisson séché	153	Os (six semaines)	80
Guano	160	Sulfate d'ammoniaque	2 390

SULFATE D'AMMONIAQUE (Série II), 954

L'effet produit par le carbonate de chaux dépend probablement de la quantité des bases contenues dans les matériaux. Le taux de la nitrification des os, qui renferment de grandes quantités de sels de calcium, est déprimé par l'addition de carbonate de chaux, tandis que la nitrification du sulfate d'ammoniaque augmente énormément en présence de carbonate de chaux.

Ces résultats montrent l'action favorable qu'exerce la chaux en rendant disponibles les engrais azotés, et expliquent en partie les avantages qu'offre l'addition de chaux dans bien des cas. En employant le sulfate d'ammoniaque comme engrais, il convient d'y adjoindre en même temps le carbonate de chaux.

NITRIFICATION DU SULFATE D'AMMONIAQUE

Dans un sol manquant de chaux, le sulfate d'ammoniaque est nitrifié plus lentement que tous les autres engrais azotés examinés.

Même dans un sol additionné de carbonate de chaux le taux de la nitrification est encore inférieur à celui de la farine de graines de coton, du sang et du poisson séché. Dans les expériences de Bonâme, le sulfate d'ammoniaque a été nitrifié, pendant le premier et le deuxième mois, moins rapidement que

les autres engrais employés (sang, tourteau, guano), indépendamment de la présence ou de l'absence de chaux. Par contre, les expériences de Müntz et Girard (effectuées probablement avec un sol contenant du carbonate de chaux) placent le sulfate d'ammoniaque à la tête de tous les engrais étudiés (sang, farine de poisson, poudrette, cuir grillé, déchets de cuir).

La nitrification lente du sulfate d'ammoniaque peut s'expliquer de trois manières différentes :

1° Le sulfate d'ammoniaque empêcherait l'action de l'organisme nitrifiant. Le sol en question renfermait 2,5 gr. de sulfate d'ammoniaque dissous dans 100 grammes d'eau.

On sait que certains sels retardent l'action nitrifiante s'ils se trouvent en quantité trop considérable dans le sol. Déherain a trouvé que le sol marin commençait à exercer une influence nuisible, lorsque sa proportion dépassait 0,1 % du poids du sol. En quantité plus considérables, il arrêterait presque la nitrification. L'addition de grandes quantités de nitrate de soude diminue également le taux de la nitrification.

Cette explication ne tient cependant pas compte de l'action utile du carbonate de chaux, car le carbonate d'ammoniaque, formé par double décomposition, exercerait sur l'organisme nitrifiant une action beaucoup plus nuisible que le sulfate d'ammoniaque.

La supposition que le sulfate d'ammoniaque retarde l'action de l'organisme nitrifiant explique le faible taux de nitrification que nous avons obtenu. Il explique également les résultats de Bonème, suivant lesquels le sulfate d'ammoniaque est nitrifié très lentement pendant le premier et le deuxième mois, et très rapidement pendant le troisième mois.

Mais les expériences de Müntz et Girard sont en directe contradiction avec cette supposition. Ces savants ont trouvé que le sulfate d'ammoniaque était nitrifié en trente jours dans un rapport plus considérable que le sang séché, etc. De même, Th. Schlœsing a constaté que le chlorure d'ammonium ajouté au sol dans la proportion de 3,58 gr. par kilogramme de sol (1,8 gr. par 100 centimètres cubes d'eau contenus dans le sol), était presque complètement nitrifié au bout de 56 jours. Le sulfate d'ammoniaque ajouté dans la proportion de 2,7 gr. par kilogramme de sol (1,4 gr. par 100 centimètres cubes d'eau de sol) et le carbonate d'ammoniaque ajouté dans la proportion 0,53 gr. par kilogramme de sol se sont également nitrifiés, le premier en 22 jours, le second en 28 jours.

Le sol contenait 19,4 % d'eau.

Ces difficultés peuvent s'expliquer en admettant que l'effet produit par le sulfate d'ammoniaque sur l'organisme nitrifiant varie avec la nature du sol.

Si le sulfate d'ammoniaque est nuisible à l'organisme nitrifiant, il doit aussi exercer la même influence, quoique peut-être à un degré moins accentué, lorsqu'il est employé comme engrais. Chaque grumeau de ce sol devient un centre qui laisse diffuser une solution nuisible au ferment nitrifiant.

L'espace de temps nécessaire pour que cet état des choses défavorable disparaisse dépend de la rapidité de la diffusion du sel, de l'humidité du sol, etc.

2° La deuxième explication du faible taux de nitrification du sulfate d'ammoniaque, relativement aux autres engrais, consiste à supposer que les acides nitrique et sulfurique formés, qui ne sont que partiellement neutralisés par les bases du sol, détruisent les organismes nitrifiants. En présence de carbonate de chaux, les acides formés sont neutralisés et la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique se trouve accélérée. Cette explication est plausible, mais elle ne tient pas compte de tous les faits observés. En effet, si l'on admet cette explication, l'addition de carbonate de chaux devrait éliminer toutes les conditions défavorables et placer le sulfate d'ammoniaque à la tête de tous les autres engrais azotés au point de vue de la nitrification, ce qui n'est pas le cas.

3° On peut encore supposer — c'est la troisième explication — que différents sols contiennent différents organismes nitrifiants, dont quelques-uns convertissent directement la matière azotée en nitrates, tandis que d'autres transforment de préférence les sels d'ammonium en nitrites. Ceux-ci sont ensuite convertis en nitrates. Dans ces sels renfermant des organismes appartenant à la première classe et peu d'organismes appartenant à la seconde, la matière organique serait transformée en nitrites plus rapidement que les sels d'ammoniaque, comme cela a été constaté dans les expériences de Bonème et celles décrites dans ce mémoire. Dans les sols où prédominent les organismes de la seconde classe, les sels d'ammonium seraient nitrifiés plus rapidement que les composés azotés organiques. Cette hypothèse explique donc, d'une manière satisfaisante, toutes les expériences dont nous nous sommes occupés plus haut.

Il paraît probable que toutes trois ces explications sont valables et qu'elles répondent à un ensemble de phénomènes qui se produisent d'une manière plus ou moins accentuée, suivant la nature du sol.

CONCLUSIONS

I. La nitrification du sang est plus rapide quand il est mélangé avec une grande quantité de sol, que quand il est mélangé avec une petite quantité.

II. L'ordre de la nitrification dans les sols employés a été le suivant :

Sang séché (maximum), poisson séché, dépôts d'égoûts, os, sulfate d'ammoniaque.

Le sulfate d'ammoniaque excepté, c'est l'ordre de la disponibilité de l'azote mesuré par les essais de culture et la solubilité du produit dans le permanganate.

III. L'addition de carbonate de chaux au sol a grandement accéléré la nitrification et, au point de vue de la rapidité de la nitrification, les engrais se sont rangés dans l'ordre suivant : sang séché, farine de graines de coton, poisson séché, guano, dépôts d'égoûts, sulfate d'ammoniaque, os.

IV. En employant le sulfate d'ammoniaque comme engrais, il convient, dans la plupart des cas, de lui adjoindre du carbonate de chaux.

V. Le faible taux de nitrification du sulfate d'ammoniaque est probablement dû à la présence d'organismes qui nitrifient la matière organique plus rapidement que les sels d'ammonium. La présence

de sulfate d'ammoniaque pourrait retarder l'action nitrifiante, de même que les acides formés par la nitrification pourraient exercer une influence nuisible sur les ferments nitrifiants, quand le sol ne renferme pas de bases en quantité suffisante pour neutraliser les acides. Toutes les trois causes peuvent se manifester simultanément.

Taux de nitrification de quelques engrais

Par MM. W. A. Withers et G. S. Fraps.

(The Journal of the American Chemical Society, 1901, p. 318.)

La valeur d'un engrais dépend de sa disponibilité pour la plante, c'est-à-dire de la facilité avec laquelle il peut être absorbé directement par la plante ou transformé en un produit qui peut être absorbé. L'azote peut être assimilé directement par les plantes : 1° à l'état d'azote libre ; 2° à l'état de certains composés organiques ; 3° à l'état de sels d'ammonium, et 4° à l'état de nitrates.

L'azote atmosphérique peut être utilisé par une classe de plantes à l'aide d'organismes qui vivent dans les nodules de leurs racines. Ce mode d'assimilation est propre aux légumineuses : pois, haricots, vesce, etc.

Quelques composés organiques — urée, glycocolle, leucine, tyrosine, asparagine, acétamide — sont absorbés directement par les plantes et constituent un aliment pour celles-ci. Tous ces composés peuvent se rencontrer dans le sol.

L'urée se trouve dans l'urine, l'asparagine dans les plantes, l'asparagine et la tyrosine sont souvent produites dans le sol par la décomposition des matières animales et végétales. Tout composé azoté organique introduit dans le sol s'y transforme plus ou moins rapidement en nitrates, lesquels sont facilement assimilés par les plantes.

Les sels d'ammonium peuvent également être assimilés par les plantes. Le millet d'Allemagne, le millet d'or, les melons d'eau, le maïs et autres plantes peuvent absorber directement les sels d'ammonium. Ces sels sont aussi convertis en nitrates dans le sol.

Le chimiste agricole doit être à même de déceler la présence de ces matériaux dans les engrais mixtes, car les essais de culture ont démontré qu'ils étaient dépourvus de toute valeur, ou n'étaient disponibles pour la plante qu'au bout d'un espace de temps relativement prolongé.

Les analyses faites à la station expérimentale de New-Jersey en 1900 ont montré que le coût d'une livre d'azote était le suivant dans les matériaux organiques :

Sang séché.	0,71 francs
Poisson séché.	0,68 »
Farine de graines de coton	0,72 »
Os moulus	0,02 »
Déchets de laine	0,35 à 0,25 fr.
Cuir	0,25 fr.
Poils	0,26 à 0,23 fr.

Les méthodes actuellement en usage dans les laboratoires ne déterminent pas la source de l'azote organique dans les engrais, et il est de toute évidence que le fabricant qui emploie des déchets de laine, du cuir, ou des poils comme source de son azote n'a pas de raison de demander pour son engrais le même prix que celui qui fabrique ses engrais avec du sang séché, du poisson, des os, ou de la farine de graines de coton comme source d'azote. Lorsqu'il indique la teneur en « azote total » de son engrais, le fabricant qui ajoute des matériaux azotés dépourvus de valeur à l'engrais, fait du tort au fabricant honnête, en même temps qu'il trompe l'acheteur.

Aux stations expérimentales de Connecticut et de New-Jersey, les engrais complets analysés pendant la saison, ont été soumis à la digestion par la pepsine en présence d'acide chlorhydrique. Voici les résultats obtenus :

Connecticut			New Jersey		
Matière soluble			Matière soluble		
0/0			0/0		
3 engrais ont fourni. . .	au-dessus de 90		3 engrais ont fourni. . .	de 80 à 90	
22 » » »	de 80 à 90		13 » » »	» 70 » 80	
62 » » »	» 70 » 80		16 » » »	» 60 » 70	
18 » » »	» 60 » 70		11 » » »	» 50 » 60	
12 » » »	» 50 » 60		4 » » »	» 40 » 50	
6 » » »	» 40 » 50		2 » » »	au-dessous de 40	
2 » » »	au-dessous de 40				

Un engrais qui accuse 60 0/0 d'azote organique soluble dans la pepsine peut être considéré comme étant au-dessus de tout soupçon ; celui qui donne 50 0/0 ne doit pas encore nécessairement être condamné ; mais si la teneur en azote soluble dans la pepsine tombe au-dessous de 50 0/0, l'engrais doit être considéré comme suspect. Le tableau ci-dessus montre que, dans l'Etat de Connecticut, huit échantillons, soit 6 0/0, tombent dans la classe des engrais suspects, à New-Jersey, le nombre des échantillons suspects a atteint 12 0/0. Il résulte de ces nombres qu'il existe sur le marché des engrais suspects et qu'il est nécessaire de trouver une méthode exacte pour déterminer la disponibilité de l'azote.

Pendant bien des années, les chimistes agricoles se sont servis de la méthode mentionnée plus haut (pepsine-acide chlorhydrique) et qui est généralement employée dans les laboratoires biochimiques, pour déterminer la disponibilité pour les plantes de l'azote organique. Les essais de culture et les essais chimiques faits d'après cette méthode sur les mêmes matériaux ont donné des résultats très concordants pour la plupart des composés organiques azotés, mais les expériences instituées à la station de Connecticut ont montré que, pour certaines classes d'engrais organiques, notamment pour la farine de sabots, la méthode donne des résultats erronés. Voici les résultats obtenus par l'auteur avec quelques-uns des engrais connus :

	Disponibilité de l'azote déterminée par			Disponibilité de l'azote déterminée par	
	Essais de culture	Digestion avec la pepsine		Essais de culture	Digestion avec la pepsine
Sang séché.	68	68	Dépôts d'égoûts	59	56
Poisson séché.	66	51	Déchets de laine	31	22
Farine de sabots.	62	39	Cuir brut	2	14
Os soumis à l'action de la vapeur.	60	56			

On voit par ces résultats que, le cas du cuir brut excepté, la méthode à la pepsine tend à donner des nombres inférieurs à ceux fournis par les essais de culture. Cependant les résultats de cette méthode sont assez satisfaisants, si l'on fait abstraction de l'expérience avec la farine de sabot, expérience qui a accusé 23 % d'azote disponible en moins que les essais de culture.

Non seulement la méthode à la pepsine mérite peu de confiance lorsqu'il s'agit de certains matériaux, mais elle est encore tellement « chronokleptique » (1) qu'il est à peu près impossible de s'en servir dans un laboratoire agricole moyen. La méthode de putréfaction employée dans certains laboratoires prête le flanc aux mêmes objections.

En 1895, M. S. H. T. Hayes, de l'Université de Cornell, a soumis à l'auteur un travail dans lequel il s'occupait de différentes méthodes pour la détermination de la disponibilité de l'azote, comprenant le traitement fractionné par l'acide sulfurique, la digestion dans une solution saturée de baryte caustique et la digestion dans une solution acide, alcaline ou neutre de permanganate de potasse. Les résultats obtenus par Hayes n'étaient pas du tout concluants, mais ceux fournis par la digestion avec le permanganate de potasse paraissaient utilisables et l'auteur a jugé bon d'étudier cette méthode de plus près.

DIGESTION AVEC LE PERMANGANATE DE POTASSE

La méthode, telle qu'elle a été combinée par Hayes, consiste à traiter 1 gramme d'engrais, dans un ballon de 500 centimètres cubes par 100 centimètres cubes d'une solution de permanganate contenant 16 grammes de ce sel et 200 centimètres cubes de soude caustique au litre. On fait digérer à basse température pendant 1 heure, on chauffe ensuite et on fait distiller, comme à l'ordinaire, et on titre la portion distillée. La méthode de digestion en solution acide consiste à peser 1 gramme d'engrais et à l'introduire avec une petite quantité de paraffine et 100 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potasse (16 grammes de sel et 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré au litre) dans un ballon de 500 centimètres cubes. On fait chauffer pendant 1 heure à une température située juste au-dessous du point d'ébullition du liquide après avoir relié le ballon à l'appareil à distiller. On ajoute ensuite 50 centimètres cubes d'une solution saturée de soude caustique, on fait distiller pendant 30 minutes et on titre comme à l'ordinaire.

Après nombre d'essais, il est devenu évident que ces méthodes étaient difficiles à contrôler. Il était presque impossible d'effectuer la digestion sans porter le liquide à l'ébullition et très difficile de maintenir l'uniformité des conditions dans deux séries d'essais. Les résultats comparés obtenus par sept chimistes travaillant dans autant de laboratoires ont accusé des écarts considérables, et l'auteur a pensé que ces écarts étaient dus à la difficulté de réaliser des conditions strictement uniformes plutôt qu'à un défaut inhérent au principe même de la méthode.

Il semblait aussi que les grandes variations de volume des matériaux azotés examinés, exigeaient que la comparaison portât sur poids égaux d'azote organique plutôt que sur poids égaux de matériaux azotés. En tenant compte de ces considérations, l'auteur a combiné la méthode suivante :

Une quantité d'engrais correspondant à 0,075 gr. d'azote organique est introduit dans un flacon d'Erlenmeyer de 500 centimètres cubes, traitée par 100 centimètres cubes d'une solution neutre à 1,6 % de permanganate de potasse, et le tout est mis à digérer pendant 30 minutes au bain de vapeur. On filtre, on lave le précipité sur le filtre avec 125 à 150 centimètres cubes d'eau et on y dose l'azote total par la méthode Kjeldahl.

M. C. H. Jones (2) de la station expérimentale de Vermont, a également modifié la méthode de Hayes, en employant une quantité d'engrais correspondant à 0,045 gr. d'azote organique avec une solution alcaline de permanganate de potasse. Les résultats obtenus par cette méthode étaient en somme très acceptables, mais la méthode donne des résultats complètement faux avec la farine de graines de coton, un engrais de grande valeur.

(1) C'est à dire, voleuse de temps. Nous nous reprocherions de laisser tomber ce remarquable néologisme chimique de l'auteur américain (Note du traducteur).

(2) W. S. Dept. of Agriculture, Bulletin 47, pp. 112 à 116.

TAUX DE NITRIFICATION DE QUELQUES ENGRAIS

Pour essayer la méthode que j'ai combinée, j'ai examiné quatre-vingt-quatre échantillons de matériaux azotés organiques représentant vingt-huit classes différentes d'engrais. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant qui donnent la teneur en azote total des engrais et la proportion d'azote digestible dans une solution neutre de permanganate de potasse.

DISPONIBILITÉ DE L'AZOTE ORGANIQUE

	Teneur en azote 0/0	Azote digestible 0/0		Teneur en azote 0/0	Azote digestible 0/0
Sang séché	12,41	95,6	Corne moulue	14,85	95,9
»	13,20	95,2	Dépôts d'égoûts	11,13	93,7
»	14,01	95,0	Ammonite.	13, »	93,6
»	13,60	94,4	»	13,22	93,5
»	13,73	94,3	Farine de sabots	14,47	92,2
»	14,04	94,0	»	14,04	89,7
»	11,63	91,9	Moyenne	14,26	91,0
»	11,39	91,8	Tourteaux de ricin	6,12	90,0
»	13,10	91,0	Pulpe d'arachis	8,52	89,3
»	13,41	89,8	Poisson séché	3,78	90,2
»	11,06	87,4	»	7,97	90,0
Moyenne	12,87	92,8	»	7,53	88,7
Poisson séché	8,80	88,5	Dépôts d'égoûts	6,90	91,5
»	9,53	88,0	»	7,67	89,5
»	8,69	87,6	»	5,88	87,1
»	7,39	87,1	»	6,42	85,4
»	6,82	86,7	»	5,69	84,0
»	8,28	86,5	»	6,65	81,8
»	8,83	86,3	»	5,67	79,8
»	9,43	86,1	»	5,83	79,7
»	4,57	86,0	»	5,16	65,0
»	8,37	85,0	Moyenne	6,13	82,4
»	7,80	84,7	Farines de graines de coton	7,33	79,6
»	6,50	82,9	»	6,74	78,6
»	8,34	82,3	Moyenne	7,04	79,1
»	7,75	82,2	Farines de graines de coton	5,94	77,7
»	8,23	82,1	Viande de cheval	4,29	70,4
»	5,07	81,9	Os vaporisés	2,78	87,0
»	8,44	81,4	»	2,25	84,8
»	7,44	79,6	Os à boutons	3,33	84,0
»	6,82	78,4	»	3,93	76,0
»	5,07	74,7	Os bruts	3,40	66,9
»	6,47	74,4	»	4,12	66,3
»	6,86	70,1	»	4,05	66,2
»	5,19	69,3	Sciure d'os	3,85	77,6
»	6,86	65,8	Os mous	2,37	71,6
Moyenne	7,48	83,9	Os dissous	1,95	62,7
Déchets de laine	2,58	74,6	Abatis brûlés	1,45	51,5
»	2,52	75,1	Cuir vaporisé	6,87	39,5
»	2,51	75,0	Cuir traité	7,22	33,4
Kinh crab	8,78	72,5	Cuir brut	7,56	25,5
»	9,12	52,5			
Pois	5,76	54,6			
Engrais d'abatis	2,96	59,2			
»	3,20	44,1			

On voit par ces résultats que l'action du permanganate de potasse sur les engrais organiques azotés varie considérablement avec la nature de ceux-ci. La digestibilité s'élève à 95,9 dans la corne pour tomber à 25,5 0/0 dans le cuir brut. Les autres matériaux se rangent, au point de vue de la disponibilité de l'azote entre ces deux limites dans l'ordre qui correspond approximativement à celui indiqué par les essais de culture, mais l'échantillon de corne moulu a donné des résultats qui dépassaient la moyenne. Il convient de remarquer que cet échantillon a été préparé avec soin dans mon laboratoire, qu'il avait à peu près 5 ans et avait été réduit en poudre. Parmi les six classes d'os examinées, les os vaporisés montrent la digestibilité la plus accentuée. Ce résultat est sans aucun doute dû à ce que sous l'action de la vapeur la majeure partie de la matière grasse a été éliminée. Les os bruts qui contiennent beaucoup de graisse ont donné 20 0/0 en moins. La disponibilité de l'azote contenu dans les os dissous est un peu inférieure à celle des os bruts, ce qui semble indiquer que le traitement par l'acide sulfurique n'exerce pas d'influence favorable sur la matière azotée des os. Les autres engrais occupent à peu de chose près les rangs que leur assigne l'expérience agricole.

En employant la méthode décrite plus haut, il ne faut pas oublier que les nombres qu'elle fournit sont relatifs, et non pas absolus. Je n'affirme pas qu'elle indique la quantité exacte d'azote organique disponible pour la plante, mais elle offre le moyen de distinguer les ammoniates de haute qualité des

ammoniates de médiocre qualité. Les résultats paraissent indiquer que, dans tout engrais qui montre par cette méthode une digestibilité de 60 % et au-dessous, l'azote provient d'une source de qualité inférieure.

Il ne pourrait certainement pas provenir, dans ce cas, du sang, de la farine de sabots, du poisson séché, ni de la farine de graines de coton, mais il a été obtenu au moyen de poils, d'abatis, de cuir ou d'os de basse qualité.

Le tableau montre aussi que les variations que l'on peut constater en opérant sur des matériaux appartenant à la même classe et montre que le nom de l'engrais n'est pas toujours un guide sûr pour l'agriculteur. Les variations sont surtout frappantes dans le cas de poissons, où la digestibilité oscille entre 90,2 et 69,3 %. Ces oscillations sont sans doute dues à la présence de quantités variables de graisse dans ces matériaux ; elles font ressortir la valeur de ma méthode pour la découverte de cette sorte de conditions.

Les expériences ont montré que cette méthode peut être également appliquée aux engrais complets ; la seule modification à apporter consiste à laver la matière fertilisante sur le filtre par l'eau froide, avant de la mettre à digérer, pour éliminer les solubles qui pourraient modifier l'action subséquente du permanganate de potasse.

On admet généralement que le seul essai sûr de la disponibilité de l'azote, c'est l'essai par la culture de plantes ; mais il est évident que cette méthode n'est pas accessible à tous les chimistes qui s'occupent de l'analyse des engrais ; pour la plupart d'entre eux elle est tout à fait impossible à réaliser. C'est pourquoi l'auteur espère que la simple méthode qu'il vient de décrire rendra service aux chimistes en leur fournissant un moyen de déterminer, avec un degré de certitude raisonnable, la disponibilité relative de divers matériaux azotés soumis à leur examen.

L'analyse complète des fourrages

Par MM. C. A. Browne et C. P. Beistle.

(The Journal of the American Chemical Society, 1901, p. 229.)

Dans l'analyse ordinaire des fourrages, on se contente généralement de déterminer quelques-unes des parties constitutives du produit analysé. Car pour assigner les rations et pour déterminer la valeur nutritive des matériaux, le dosage de l'humidité, des matières protéiques, de la cendre et de la fibre est tout ce qu'il faut, la matière non déterminée étant simplement désignée par le nom d'« extrait exempt d'azote ».

Cette manière de procéder, bien que suffisante dans la plupart des cas, n'est nullement exacte au point de vue scientifique, et les chimistes se rendent compte depuis longtemps de la nécessité d'étudier un peu plus près ce grand groupe de corps non déterminés qui forment l'extrait exempt d'azote.

Pendant ces dernières années les chimistes de tous les pays se sont beaucoup occupés de cette question. De bonnes méthodes ont été adoptées pour le dosage du sucre, de l'amidon, des pentosanes et des efforts ont été tentés en vue de séparer les substances ligneuses et celluloseuses qui forment la majeure partie de ce qu'on appelle la fibre brute. Dans certains cas, notamment dans l'analyse des grains, les proportions réunies de toutes les parties constitutives sont très voisines de 100 %, mais dans d'autres cas (foin, paille), il subsiste encore des écarts considérables.

Au printemps de 1899, un échantillon de résidus de distillerie ou drèche était reçu par la station expérimentale de Pennsylvanie de la part de la Heinz Pickle Co, à Pittsburg. Une partie de l'échantillon, qui était très humide et qui était en fermentation, a été employée pour doser l'alcool et les acides fixes et volatils. Le restant du produit a été séché aussi rapidement que possible, moulu et soumis à l'analyse usuelle. Voici les résultats obtenus :

Humidité.	3,83 %
Corps gras bruts.	10,25 »
Fibre brute.	17,77 »
Cendre.	1,82 »
Matières protéiques.	23,44 »
Total.	57,07 »
Extrait non azoté.	42,93 »

Le dosage de l'amidon dans le produit par la méthode diastatique a donné moins de 3 %, ce qui indiquait un maltage presque complet des grains. La détermination des pentosanes a donné 25 %, ce qui dénotait une très grande richesse en ces produits des matériaux analysés. Il restait encore 15 % de matière non déterminée. Ce nombre nous a paru tellement grand pour un produit résultant du traitement de céréales, que nous nous sommes décidés à étudier de plus près le résidu non déterminé.

Dans le choix d'une méthode applicable à ce cas, les auteurs ont été guidés, dans une large mesure, par le schéma d'analyse proposé par H. C. Sherman (1). La méthode que nous avons suivie ne diffère que très peu de celle de Sherman.

Nous avons divisés les dérivés de la lignine en deux catégories : les acides ligniques éliminables directement par la soude caustique et la lignine qui ne peut être éliminée qu'après chloruration. Bien que, comme le dit Sherman, « il n'existe pas de différence chimique établie qui puisse servir de base à cette distinction », nous croyons qu'il existe une différence physiologique qui réside en ce que la lignine éliminable après chloruration est d'une variété plus condensée que la lignine directement éliminable pour la soude caustique.

(1) Journ. Americ. Chem. Soc., t. XIX, p. 291.

L'ANALYSE COMPLÈTE DES FOURRAGES

SCHÉMA DE L'ANALYSE DES RÉSIDUS DE DISTILLERIE

(Quatre échantillons de 5 grammes chacun ont été pris pour l'analyse)

I. Les échantillons ont été séchés pendant 8 heures à 100° . . .	Perte = humidité . . .	3,83	°/o
II. Les résidus de l'opération I ont été épuisés pendant 16 heures par l'éther anhydre . . .	Extrait = graisse brute . . .	10,25	
III. Les résidus de l'opération II ont été bouillis pendant 30 minutes avec l'alcool à 95°, refroidis, les liquides ont été additionnés d'alcool de manière à avoir 100 centimètres cubes filtrés, et les portions filtrées ont été combinées :			
	Substance initiale		
a. Extrait déterminé dans une portion . . .	3,62	°/o	
b. Cendre . . .	0,10	»	
c. Matières protéiques . . .	1,20	»	
d. Sucres (déterminés par la liqueur de Fehling) . . .	0,00	»	Sucre . . 0,00
Matière non déterminée $[a - (b + c + d)]$. . .	2,32	»	
IV. Les résidus de l'opération III ont été repris par l'eau à la température ordinaire et abandonnés à eux-mêmes pendant 12 heures. Au bout de ce temps, les mélanges ont été additionnés d'eau de manière à former 100 centimètres cubes, filtrés, et les portions filtrées ont été réunies :			
e. Extrait déterminé dans une portion . . .	4,50	°/o	
f. Cendre . . .	0,46	»	
g. Matières protéiques . . .	0,73	»	
h. Dextrine (après inversion) . . .	2,13	»	Dextrine. (?) 2,13
Matière non déterminée $[e - (f + g + h)]$. . .	1,18	»	
V. Les résidus de l'opération IV ont été séchés, pesés, moulus de nouveau et l'amidon y a été dosé par la méthode diastatique. Les résidus ont de nouveau été lavés, séchés et pesés :			
i. Résidu avant le traitement diastatique . . .	78,29	°/o	
j. Amidon dosé dans l'extrait diastatique . . .	2,56	»	Amidon. 2,66 (?)
k. Résidu après le traitement diastatique . . .	73,87	»	
VI. Les résidus de l'opération V ont été bouillis pendant 30 minutes avec 200 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1,25 °/o, filtrés, lavés à l'eau chaude et à l'alcool, séchés, pesés et réunis :			
l. Résidu après le traitement à l'acide sulfurique . . .	45,42	°/o	
m. Matière protéique déterminée dans une portion des résidus réunis . . .	16,56	»	
n. Cendre déterminée dans une portion des résidus réunis . . .	0,95	»	
o. Hydrate de carbone dans les résidus $[l - (m + n)]$. . .	27,91	»	
VII. Des portions des résidus combinés de l'opération VI ont été bouillies pendant 30 minutes avec 200 centimètres cubes d'eau de soude caustique à 1,25 °/o, filtrées, lavées à l'eau chaude et à l'alcool, séchées et pesées :			
p. Résidu après traitement par NaOH . . .	17,94	°/o	
q. Matière protéique déterminée dans une portion de résidu . . .	0,63	»	
r. Cendre déterminée dans une portion de résidus . . .	0,21	»	
s. Hydrates de carbone dans le résidu $[p - (q + r)]$. . .	17,10	»	
t. Hydrates de carbone éliminés par traitement à la soude caustique (O - S) . . .	10,81	»	Acides ligniques. 10,81 (?)
VIII. Les résidus de l'opération VII ont été chlorurés pendant 1 heure, bouillis pendant 5 minutes avec 2 °/o de Na ₂ SO ₃ et une solution à 0,2 °/o NaOH (méthode Cross et et Bevan), filtrés, lavés à l'eau chaude et à l'alcool, séchés et pesés.			
u. Résidu après chloruration . . .	16,26	°/o	
v. Matière protéique déterminée dans une portion . . .	0,19	»	
w. Cendre déterminée dans une portion de résidu . . .	0,11	»	
x. Hydrates de carbone dans le résidu $[u - (v + w)]$. . .	15,96	»	Lignine. 1,4
y. Hydrates de carbone éliminés par chloruration (S - X) . . .	1,13	»	
z. Pentosanes dans le résidu $u = 5,62$ ou par rapport à la substance initiale . . .	0,91	»	
Cellulose $[u - (v + w + z)]$. . .	15,05	»	Cellulose. 15,05
Pentosanes déterminées dans le produit initial par la phloroglucine . . .			Pentosanes. 24,86
Azote déterminé dans le produit initial . . .	3,75	»	
N \times 6,25 = matières protéiques . . .			Matières protéiques. 23,44
Cendre dans le produit initial . . .			Cendre . . 1,84
			Total. . . 96,01

La somme des ingrédients énumérés ci-dessus s'élève à 96,01 % en laissant ainsi un résidu non déterminé d'environ 4 %. Nous avons pensé d'abord que les matières non déterminées dans les extraits alcooliques et aqueux pourraient expliquer ce déficit. Dans le schéma ci-dessus, la somme de ces matières s'élève à 3,5 %, et si on les considère comme étant formées par des résines et des gommages, il ne reste que 0,5 % de substance initiale non déterminée.

Mais avant de nous engager dans cette voie, nous avons cru nécessaire d'étudier d'une manière plus approfondie des différentes solutions employées dans le schéma ci-dessus. Une deuxième série de quatre échantillons a été analysée exactement de la même manière que la première, avec dosage additionnel des pentosanes dans les résidus de chaque phase de l'opération. Voici les résultats obtenus :

I. Pentosanes dans la substance initiale	24,86 %
II. Pentosanes dans le résidu après traitement par l'alcool et l'eau.	22,16 »
III. Pentosanes dans le résidu après la digestion diastatique	20,98 »
IV. Pentosanes dans le résidu après traitement par H_2SO_4	3,32 »
V. Pentosanes dans le résidu après traitement par NaOH	0,87 »

On voit par ces résultats que plusieurs centièmes de substances de nature pentosique passent soit dans l'extrait alcoolique, soit dans l'extrait aqueux.

Grâce à leur pouvoir réducteur considérable, ces substances doivent exercer une influence considérable sur les résultats du dosage de la dextrine ou du sucre. Etant donné que l'alcool n'a pas extrait de corps réducteurs, on arrive à la conclusion que les pentoses dissous ont été éliminés complètement par l'eau. Les auteurs sont d'avis que le pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (voir le schéma) était dû pour la plupart ou même entièrement à des corps de nature pentosique et qu'une erreur sérieuse peut se glisser de ce fait dans les méthodes ordinairement employées pour le dosage de la dextrine dans les fourrages.

La matière non déterminée de l'extrait alcoolique est sans doute constituée par quelques constituants non classés (résine, etc.), et c'est à cette phase de l'analyse qu'il faut faire remonter une partie au moins du déficit que l'on constate dans l'analyse complète des fourrages.

Un autre fait qui se rattache à la détermination des pentosanes, c'est que 1,18 % des pentosanes disparaissent pendant la digestion diastatique.

Pour vérifier ce fait d'un autre côté, nous avons dosé les pentosanes dans l'examen résultant de la digestion diastatique. Les résultats suivants ont été obtenus :

	% de la substance initiale
Pentosanes dans l'extrait résultant de la digestion diastatique	2,71
Pentosanes dans la solution diastatique	1,29
Différence.	1,42

Cette différence représente la quantité de pentosanes éliminés effectivement.

Ce nombre coïncide presque complètement avec la valeur trouvée antérieurement et prouve surabondamment que la solution diastatique exerce une action dissolvante sur les pentosanes. Pour déterminer jusqu'à quel point l'élimination des pentosanes était due à l'action dissolvante de l'eau seule, nous avons fait une expérience à blanc, en employant la même quantité d'eau que dans la solution de diastase et opérant la digestion exactement dans les mêmes conditions qu'avec cette solution. L'extrait aqueux a ensuite été concentré, et les pentosanes ont été dosés comme à l'ordinaire. Le nombre ainsi obtenu formait le 0,85 % du poids de la substance primitive, ce qui montrait que l'élimination d'une portion considérable des pentosanes, mais pas de la totalité, lors de la digestion diastatique était simplement due à l'action dissolvante de l'eau.

Une élimination de pentosanes lors de la digestion diastatique entache quelque peu d'erreur les résultats de la détermination de l'amidon.

Les matériaux analysés contenaient de l'amidon et donnaient une faible réaction avec l'iode, mais les nombres indiqués dans le schéma sont sans aucun doute au-dessus de la réalité. L'erreur ainsi introduite dans la détermination de l'amidon, en raison de la solubilité des pentosanes, n'excèdera probablement jamais le nombre indiqué plus haut, grâce à la présence de grandes quantités de pentosanes et à la digestion prolongée (dans notre cas, elle a duré pendant 12 heures).

Les résultats du dosage des pentosanes montrent que le 17,66 % de pentosanes disparaît pendant le traitement par l'acide sulfurique. L'extrait résultant de ce traitement a été réservé, afin d'opérer un dosage comparé des pentosanes par la réduction cuivrique.

L'extrait a été dilué à 300 centimètres cubes après addition d'une quantité d'acide sulfurique suffisante pour faire une solution à 2 %, et le tout a été bouilli pendant 6 heures dans un ballon de 500 centimètres cubes relié à un réfrigérant. Après refroidissement, la solution a été neutralisée par la soude caustique, avec la phénolphthaléine comme indicateur, et le volume du liquide a été porté à 500 centimètres cubes par l'addition de la quantité nécessaire d'eau. 25 centimètres cubes de cette solution ont donné une quantité de cuivre réduit équivalant à 21,65 % de dextrose ce qui correspond à 21,00 % de pentose (dextrose \times 0,97) ou à 18,48 % de pentosanes (pentones \times 0,88).

Un autre facteur qu'il ne faut pas perdre de vue dans l'analyse complète des fourrages, c'est la présence de constituants fournissant du furfurol dans les matériaux résultant de la chloruration. Dans le schéma, les auteurs ont exprimé ces corps en pentosanes et déduit le nombre obtenu de la quantité de fibre après la chloruration, pour calculer la teneur en cellulose des matériaux. Il se peut cependant que ces constituants fournissant du furfurol soient de nature oxycellulosique, comme le semblent indiquer les recherches de Cross et Bevan, et dans ce cas, le pourcentage total des pentosanes demande à être corrigé.

En terminant nous ferons remarquer que bien que la somme des constituants trouvés dans la plupart des fourrages n'atteint pas exactement 100 %, les résultats sont aussi exacts qu'on peut l'espérer avec les méthodes analytiques actuellement en usage. Notons aussi que ce qui aggrave encore, dans une certaine mesure, l'incertitude des résultats analytiques, c'est le fait que les facteurs employés pour calculer les matières protéiques et les pentosanes sont plus ou moins arbitraires et ne sauraient être considérés comme absolument exacts dans aucun cas d'analyse ou de fourrages. C'est pourquoi il ne faut pas espérer arriver dans notre branche à la précision dont jouissent les autres branches de la chimie analytique.

Nouvelle méthode pour le dosage rapide du sucre dans les betteraves.

Par MM. R. S. Hiltner et R. W. Thatcher.

(*The Journal of the American Chemical Society*. 1901, p. 299.)

(RÉSUMÉ.)

Après avoir longuement discuté les méthodes actuellement en usage et indiqué les objections qu'elles soulèvent, les auteurs exposent leur méthode.

NOUVELLE MÉTHODE. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

La nouvelle méthode utilise les facteurs exigés par le polariscope Schmidt et Haensch. Mais les principes sur lesquels elle est basée revêtent un caractère général, ce qui fait que la méthode peut être employée avec n'importe quel instrument.

Il est évident que pour que l'échelle de l'instrument indique correctement le pourcentage de sucre dans l'échantillon analysé, il faut toujours maintenir un rapport déterminé entre le poids de la pulpe et le volume de la solution. Ce rapport est de 26,048 : 100. Il n'est pas nécessaire que le poids de la pulpe soit exactement de 26,048 gr. Il peut être une fraction ou un multiple de ce nombre, mais dans ce cas, le volume de la solution doit être diminué ou augmenté en conséquence. Les volumes les plus usités sont de 50, 100 et 200 centimètres cubes. Les 100 centimètres cubes de liquide exigé par le poids normal (26,048 gr.) de pulpe, se composent de deux portions : eau contenue dans le jus de l'échantillon et eau à ajouter pour compléter le volume à 100 centimètres cubes. Si, maintenant on connaît la quantité d'eau contenue dans la pulpe, la quantité d'eau à ajouter peut facilement être déterminée. Cette quantité d'eau peut être ajoutée directement à la pulpe, sans qu'il soit nécessaire de transférer celle-ci dans le flacon gradué et d'ajouter de l'eau jusqu'au trait. De plus, il n'y aura plus aucune nécessité de prendre juste le poids normal de pulpe, puisque tout ce qu'il faut, c'est de maintenir le rapport déterminé entre le poids et le volume (26,048 : 100 ou 1 gramme pour 3,829 cc.). En d'autres termes, on peut prendre n'importe quel poids de pulpe et ajouter, en centimètres cubes d'eau, 3,839 fois le poids de pulpe employé.

Toutes les betteraves ne contiennent pas la même quantité d'eau. On sait cependant que la teneur en eau des betteraves varie dans des limites assez restreintes. Une longue série d'expériences a démontré que, dans les betteraves contenant de 8 à 15 % de sucre, la teneur en eau oscille entre 80 et 82 %. Il en résulte qu'il est possible d'adopter, pour la teneur en eau, au facteur moyen, avec une erreur maxima de 2 %. Un simple calcul montre que cette erreur dans le facteur ne changera pas suffisamment la dilution de la solution sucrée pour déterminer une différence appréciable dans les résultats polariscopiques. Exemple : 2 % sur 26,048 = 0,52. Une erreur de 2 % dans le facteur aurait donc pour résultat l'addition de 0,52 gr. ou de 0,52 cc. d'eau de trop ou de moins. Le volume de la solution sucrée serait de 100 + 0,52 cc., et le résultat polariscopique augmenterait ou diminuerait d'autant. Une betterave qui marque au polariscope 14 donnerait, par suite de cette erreur, 0,07 en plus ou moins (0,52 % sur 14), une erreur qui est à peine appréciable dans un polariscope ordinaire.

Il est donc possible d'adopter un facteur pour la teneur en eau des betteraves qui sera tellement voisin de la teneur réelle qu'il n'en résultera aucune erreur appréciable au polariscope. Si nous appelons ce facteur X, le rapport entre le poids de la pulpe employée pour l'analyse et le volume de l'eau qu'il est nécessaire d'ajouter pour arriver à la proportion voulue, sera de 26,048 : 100-26,048 X. En donnant à X une valeur définie, il est facile de calculer ce rapport et de dresser un tableau des volumes d'eau à ajouter pour chaque poids donné de la pulpe. Par exemple, si nous supposons $x = 82\%$, la formule ci-dessus deviendra :

$$26,048 : 10 - (26,048 \times 0,82) \quad \text{ou} \quad 26,048 : 78,64, \quad \text{ou encore} \quad 1 : 3,019$$

En prenant pour base cette formule, la quantité d'eau à ajouter dans n'importe quel cas sera représentée par 3,019 fois le poids de la pulpe employée. A titre d'exemple, les auteurs ont dressé le tableau suivant qui indique les quantités d'eau à ajouter pour des poids allant de 5 à 10 grammes.

Grammes →	5	6	7	8	9	10, etc.
↓	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.
0,00	15,10	18,12	21,14	24,16	27,18	30,20
0,02	15,16	18,18	21,20	24,22	27,24	30,26
0,04	15,22	18,24	21,26	24,28	27,30	30,32
0,06	15,28	18,30	21,32	24,34	27,36	30,38
0,08	15,34	18,36	21,38	24,40	27,42	30,44
0,10	15,40	18,42	21,44	24,46	27,48	30,50

Un simple coup d'œil jeté sur le tableau montre le volume désiré d'eau à ajouter. Exemple : 5 grammes de pulpe exigent l'addition de 15,10 cc. d'eau ; 9,08 gr. de pulpe exigent 24,42 cc. etc.

NOUVELLE MÉTHODE POUR LE DOSAGE RAPIDE DU SUCRE DANS LES BETTERAVES 65

DÉTERMINATION DE LA TENEUR MOYENNE EN EAU DES BETTERAVES.

Les auteurs proposent la méthode suivante pour déterminer la teneur moyenne en eau des betteraves. On fend la betterave en deux dans le sens de longueur, et sur différentes parties de la surface fraîchement coupée, on enlève des cosses fines jusqu'à concurrence de 15 grammes environ. Les cosses sont reçues sur un verre de montre taré ou un récipient analogue, couvertes pour éviter l'évaporation et immédiatement pesées. Le verre de montre et son contenu sont ensuite placés à l'étuve et séchés jusqu'à ce que la perte de poids pendant une heure ne dépasse pas 5 milligrammes. D'après la perte de poids, on calcule la teneur en eau de la betterave.

Les auteurs ont fait par cette méthode plus de 60 déterminations sur des betteraves prises dans 5 parties différentes de l'état de Nebraska. Les betteraves prises sur chaque champ ont été choisies de manière à présenter entre elles le plus de différence possible. Le tableau suivant donne les résultats de ces déterminations :

Sucre dans la betterave %	Nombre d'analyses %	Teneur en eau		
		Maximum %	Minimum %	Moyenne %
8 à 10	11	86,04	82,72	84,64
10-12	30	85,22	80,56	83,05
12 à 14	13	83,63	79,91	82,10
Au dessus de 14	1	—	—	81,25
Non déterminé	6	85,16	80,54	82,69
Total	61	Moyenne		82,74

Ces nombres représentent très exactement la teneur en eau normale des betteraves.

Le fait que cette teneur est d'une manière frappante indépendante de la saison, du temps et du genre de culture, ressort clairement du tableau suivant dressé d'après les données de la station expérimentale de Nebraska.

Année	Nombre d'analyses	Sucres dans les betteraves			Teneur en eau		
		Maximum %	Minimum %	Moyenne %	Maximum %	Minimum %	Moyenne %
1892	9	14,2	10,8	12,7	83,70	80,75	81,74
1894	7	13,8	10,6	11,9	83,66	80,24	82,00
1895	9	10,3	7,3	8,6	85,64	83,64	84,51
1896	5	13,5	11,1	11,8	84,14	82,11	83,27
1897	10	13,8	10,8	12,3	83,65	80,26	81,89
1898	9	15,5	11,8	13,6	82,98	79,33	81,21

Malgré la diversité des conditions de la croissance et du développement de la betterave, les différences entre leur teneur en eau n'est pas grande. Le maximum observé est de 85,64 %, le minimum de 79,33 %. La grande moyenne est de 82,43 %. On peut donc admettre, pour les betteraves contenant 8 à 14 % de sucre, un « facteur d'eau » égal à 83 %. Nous avons déjà vu plus haut que les variations individuelles ne sauraient déterminer, dans les résultats polariscopiques, une erreur de plus de 0,1.

NOUVELLE MÉTHODE. — DÉTAILS DE MANIPULATION.

La nouvelle méthode étant une méthode de diffusion aqueuse à froid, il est absolument indispensable de réduire l'échantillon à analyser à l'état d'une pulpe impalpable. Les auteurs conseillent d'employer à cet effet l'appareil Kiel et Dollé.

La pulpe finement râpée est reçue directement dans une capsule tarée, et pesée à 1 centigramme près sur une balance *ad hoc*. Le poids de la pulpe ayant été déterminé, on lit sur le tableau préalablement dressé comme il a été indiqué plus haut, le volume d'eau à ajouter à la pulpe pour arriver au rapport normal. L'eau doit contenir une quantité suffisante de sous-acétate de plomb pour clarifier le mélange. Les auteurs ont obtenu d'excellents résultats en ajoutant à l'eau 3 % en volume d'une solution de sous acétate de plomb de 1,287 de densité. Si l'on désire employer l'acide acétique, comme il a été recommandé par Pellet, on peut aussi l'ajouter à l'eau. Pour opérer rapidement, il convient de placer la solution dans un réservoir relié à une burette qui, à l'aide d'un dispositif spécial se remplit automatiquement jusqu'au trait marquant 0.

La pulpe convenablement diluée, on couvre la capsule d'un disque de verre ou de bois et on passe par dessus un capuchon de caoutchouc qui serre les bords de la capsule et forme un couvercle étanche. On saisit alors la capsule entre les doigts de façon à presser le couvercle contre la capsule, et on agite vigoureusement. Le mélange est jeté sur un filtre sec et le reste de l'opération est conduit comme à l'ordinaire.

Les auteurs ont fait une série de dosages comparés de sucre dans les betteraves d'après leur méthode et d'après la méthode de diffusion à chaud de Pellet ; les auteurs ont pris pour base de leur méthode, le « facteur d'eau » de 82 % ; mais les betteraves n'étaient pas assez riches en sucre et le facteur

66 NOUVELLE MÉTHODE POUR LE DOSAGE RAPIDE DU SUCRE DANS LES BETTERAVES

83 aurait probablement représenté plus exactement la teneur en eau des betteraves et réduit considérablement l'erreur constatée pour les betteraves de qualité inférieure.

Voici les résultats obtenus par les auteurs :

Nos	Pulpe employée grammes	Eau ajoutée centimètres cubes	Sucre par la nouvelle méthode o/o	Sucre par la diffusion à chaud o/o	Erreur
1	17,33	52,34	6,2	6,25	- 0,05
2	7,61	22,95	13,6	13,7	- 0,1
3	23,34	70,50	11,9	11,9	-
4	11,88	35,88	13,1	13,05	+ 0,05
5	16,79	50,70	11,45	11,3	+ 0,15
6	12,27	37,06	11,85	11,85	-
7	25,08	75,74	5,5	5,9	- 0,04
8	18,60	56,17	10,1	10,2	- 0,1
9	23,37	70,57	10,8	10,7	+ 0,1
10	19,79	59,75	8,9	8,9	-
11	15,34	40,89	12,55	12,55	-
12	25,07	75,70	11,4	11,45	- 0,05
13	13,96	42,20	14,05	14,05	-
14	16,30	49,23	12,2	12,3	- 0,1
15	9,94	30,85	11,45	11,5	-
16	23,70	71,57	12,2	12,15	+ 0,05
17	22,79	68,80	10,0	9,95	+ 0,05
18	11,98	36,18	8,4	8,7	- 0,03
19	12,55	37,89	7,9	7,9	-
20	18,25	55,10	8,55	8,7	- 0,15
21	24,89	75,14	12,35	12,4	- 0,05
22	24,82	74,96	11,45	11,4	+ 0,05
23	17,78	53,68	10,0	9,95	+ 0,05
24	14,13	42,67	12,5	12,6	- 0,1
25	13,12	39,62	6,5	6,7	- 0,2
26	17,59	53,12	11,0	0,9	+ 0,1
27	21,85	66,00	10,0	9,9	+ 0,1
28	19,80	59,80	11,1	1,1	-
29	24,12	72,84	11,4	1,4	-
30	17,02	51,04	12,0	12,1	- 0,1
31	11,11	33,58	11,1	11,2	- 0,1
32	23,71	71,57	13,5	13,5	-
33	23,73	71,72	12,5	12,6	- 0,1
34	23,26	70,55	12,5	12,5	-
35	23,33	70,46	9,35	9,4	- 0,05
36	24,02	72,54	10,8	10,8	-
37	22,23	67,15	9,35	9,5	- 0,15
38	24,56	74,17	6,9	7,2	- 0,3
39	16,91	51,07	11,9	11,9	-
40	15,78	47,65	10,35	10,5	- 0,05
41	16,90	51,04	10,0	9,85	+ 0,15
42	18,32	55,33	12,45	12,55	- 0,1
43	26,04	78,64	10,5	10,5	-
44	20,00	60,40	10,4	10,45	- 0,05
45	13,96	42,16	11,6	11,6	-
46	16,18	48,86	11,85	11,9	- 0,05
47	17,07	51,56	10,95	11,1	- 0,15
48	15,21	45,93	7,1	7,05	+ 0,05
49	16,19	48,90	10,8	10,9	- 0,1
50	25,28	76,35	12,95	13,0	- 0,05
51	19,96	60,28	10,4	10,35	+ 0,05
52	20,00	60,40	11,0	11,0	-
53	13,56	40,95	9,9	9,8	+ 0,1
54	14,72	44,45	8,6	8,6	-
55	13,92	42,04	11,5	11,4	+ 0,1
56	18,52	55,93	8,0	8,2	- 0,2

On voit que cinq résultats seulement sur 56 diffèrent d'une manière appréciable de ceux obtenus par la diffusion à chaud (nos 7, 18, 20, 27 et 56). Les cinq betteraves qui ont donné ces résultats étaient toutes de qualité inférieure et devaient fournir des nombres au-dessous de la vérité en raison de la dilution plus grande de la solution à polariser, dilution en relation la présence de proportions extraordinairement grandes d'eau dans les betteraves.

Le fait que la nouvelle méthode donne des résultats qui concordent d'une manière très satisfaisante avec ceux fournis par la méthode de diffusion à chaud, montre qu'elle est suffisamment exacte et qu'elle repose sur une base solide.

Les auteurs parlent encore longuement de l'emploi de leur méthode pour l'analyse des betteraves-mères et pour les analyses dites indirectes et donnent des indications exactes quant à la manière dont il faut s'y prendre pour effectuer le maximum d'analyses dans le minimum de temps. (Les chimistes opèrent à deux). Pour tous ces détails nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

SUCRE

La chaleur de fermentation.

Par M. A. Brown.

(Feder. Institut of Brewing, 1901, p. 93.)

L'objet de ce travail est de déterminer la chaleur dégagée pendant la fermentation alcoolique ; Berthelot montra le premier que ce dégagement de chaleur répondait à un nouvel arrangement des atomes élémentaires, pendant le changement du glucose en alcool et acide carbonique. En effet, 1 molécule de glucose, en grammes, a pour chaleur de combustion 713 K (K représente la grande et C la petite calorie), tandis que la chaleur de combustion de 2 molécules d'alcool formé était de 642 K, par conséquent il est évident que la transformation alcoolique doit être accompagnée d'un dégagement de chaleur.

De même Rechenberg (*Prakt. chemie*, 22, p. 45) trouve 709 K comme chaleur de combustion moléculaire de dextrose et il montre que si les éléments du carbone étaient brûlés complètement et séparément à l'état de CO^2 et d'eau, la chaleur totale dégagée serait

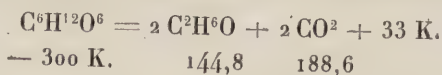
C^6 donne 6 CO^2 soit 564 K.

H^{12} donne 6 H^2O soit 414 K.

soit en tout 998 K. Comme la chaleur de combustion du glucose est seulement 709 K, la différence ou 269 K représente la chaleur de formation du glucose.

De même la chaleur de formation de l'alcool est 74 K, celle de l'acide carbonique 94 K et par suite la production de 2 molécules alcool fournit 148 K, celle de 2 molécules de CO^2 donne 188 K, soit en tout 336 K. Comme la décomposition d'une molécule de dextrose absorbe 269 K, la chaleur dégagée par la fermentation sera en réalité 336-269 ou 67 K.

Berthelot, en se basant sur des déterminations de chaleur de combustion plus précises suivant lui, arrive au chiffre 33 K comme chaleur de fermentation de 1 molécule grammes de dextrose.



En poussant plus loin, pour tenir compte des produits accessoires, glycérine et acide succinique, Berthelot a trouvé que, d'après l'équation de Pasteur :

171,7 dextrose changé en alcool et CO^2 donne	31,46 K.
8,3 » glycérine et acide succinique	0,60
Total	32,07 K.

Ceci représente la chaleur de fermentation calculée par voie indirecte et d'après la chaleur de formation du dextrose, alcool, acide carbonique, glycérine, acide succinique.

Bouffard (CR, 1895, 121, 357) décrit six expériences directes sur la fermentation faite dans un calorimètre Berthelot. Le volume de jus sucré était de 1 litre, auquel on ajoutait du dextrose pour augmenter la dose de sucre fermenté. Ces expériences paraissent avoir été conduites avec soin. Le chiffre obtenu est de 23,5 K. par molécule gramme de dextrose.

La fermentation étant un phénomène lent, il faut tenir grand compte de la température extérieure et dans les essais de Bouffard la correction de refroidissement atteignait 25 % de la quantité de chaleur dégagée. Cette influence du milieu diminuerait si le volume du liquide en expérience augmentait,

L'auteur a employé pour la fermentation un vase de cuivre mince, revêtu de bois sur une épaisseur de 27 millimètres et ayant une longueur de 3 mètres, largeur de 1,30 et profondeur de 2 mètres. La surface du moût en fermentation était couverte par une épaisse couche de mousses qui constituaient un excellent isolant thermique, et le dégagement de bulles de CO^2 rendait inutile toute agitation. La masse du liquide en fermentation réduit ainsi beaucoup la correction de refroidissement et celle-ci est effectuée comme on le verra plus loin.

Pour appliquer le moût à la recherche de la chaleur de fermentation, il faut : 1° déterminer l'élévation de température du moût pendant un temps donné ; 2° déterminer le poids de sucre détruit pendant ce temps ; 3° connaître la chaleur spécifique du moût.

La température est connue facilement à l'aide d'un thermomètre différentiel de Beckmann. Plongé dans le liquide pour le sucre fermenté, on ne peut employer ni la polarisation ni la liqueur de Fehling à cause de la présence, dans le moût, de glucose et de levulose, l'auteur a employé la perte de densité du liquide pendant la fermentation ; l'alcool étant bien entendu éliminé. Si l'on divise la chute de den-

sité par le facteur répondant au maltose, on aura le poids de sucre sec décomposé : les facteurs répondant au glucose et levulose ne sont pas identiques à celui du maltose, mais au point de vue pratique les différences sont insignifiantes.

La chaleur spécifique du moût a été déterminée par la méthode des mélanges ; elle varie quelque peu et peut être prise en moyenne égale à 0,968.

Marche des expériences. — Lorsque le moût contenu dans le récipient en cuivre est en fermentation et atteint une température convenable, on note la température du local et celle du moût. On prend de suite un échantillon du liquide et on le met dans un flacon fermé avec un peu d'acide salicylique pour arrêter la fermentation. Un volume connu de ce moût est concentré pour chasser l'alcool, ramené au volume primitif, et on prend la densité au pycnomètre.

Lorsque la température du moût s'est élevée de 1 à 2 degrés, on répète les mêmes opérations dans des conditions toujours identiques comme durée.

	1 ^{re} Série	2 ^e Série
Temps.	12 heures	5,45
Température du local	17°	19°
Température approximative du moût.	17,2	19,2
Lecture du thermomètre différentiel	4,960	2,955
Densité du moût sans alcool	1053,624	1047,173
Maltose % d'après Fehling	8,776	6,912
Densité du moût avant séparation d'alcool	1051,399	1043,596

Le facteur répondant au maltose pour des concentrations moyennes est 0,393 ; par conséquent, la quantité brute de maltose fermenté est :

$$\frac{1053,624 - 1047,173}{3,93} = 1,6415 \text{ \% centimètres cubes}$$

mais 4 % du maltose ont été changés en glycérine dont le facteur en solution étendue est 0,233 ; donc le chiffre réel de maltose est 1,6415 + 0,039, soit 1,6805.

L'élévation de température est 4,960 — 2,955 sur 2,005 et comme la chaleur spécifique est de 0,9678, la quantité de chaleur dégagée est de 2,005 + 0,9678 ou 1,9404 pour 100 centimètres cubes.

Il faut maintenant tenir compte des parois du vase. La masse en eau du vase a été déterminée à 0,68 gr., pour 100 centimètres cubes de capacité, de sorte que la chaleur réelle dégagée est

$$\frac{1,9404 \times 100,68}{100} \text{ ou } 1,4536.$$

Donc pour 1 gramme de maltose, le dégagement sera 116,2 petites calories.

D'autre part, l'acide carbonique dégagé est saturé de vapeur d'eau, dont la formation a absorbé de la chaleur. Or 1 gramme de maltose fermenté fournit 0,464 gr. CO₂, qui a la température de l'essai contenait 0,004 gr. d'eau dont l'évaporation a absorbé

$$\frac{10\,000 \times 0,004}{18} \text{ ou } 2,2 \text{ calories.}$$

La chaleur totale dégagée est donc 116,2 + 2,2 = 118,4 cal., par gramme de maltose.

Les recherches de Brown, Stern et Ad. Brown ont montré que, pendant la fermentation alcoolique, les variations de volume du liquide étaient négligeables ; par suite, la différence entre les densités du liquide avant et après fermentation représente le poids de CO₂ dégagé.

Au début, on avait 1051 399 et à la fin 1043 596, c'est-à-dire que le poids de 500 centimètres cubes était dans chaque cas :

$$105,1399 \text{ grammes et } 104,3596 \text{ grammes}$$

différence 0,7803, qui est le poids de CO₂ dégagé. Comme d'après l'équation de Pasteur 1 gramme de maltose fournit 0,464 gr. CO₂, cela répondrait à $\frac{0,7803}{0,464}$ ou 1,6817 grammes de maltose permanente.

En employant ce nouveau chiffre, au lieu de 1,6805 trouvé d'abord, la chaleur de fermentation serait 118,39 au lieu de 118,4. Cette concordance absolue est probablement accidentelle.

La table suivante donne les résultats de quatre déterminations de la chaleur de fermentation calculée comme précédemment.

	Température moyenne du moût	Température moyenne de l'alcool	Chaleur de fermentation pour 1 gramme
1	16,8	17,5	121,9
2	18,2	18,0	118,4
3	17,0	14,7	116,1
4	19,3	13,7	111,7

L'influence du refroidissement apparaît ici nettement, car dans le n° 1, où la température de l'enceinte est plus élevée de 0,7, on trouve le nombre le plus fort 121,9 cal., tandis qu'on a seulement 111,7 quand la température du local est de 5°,6 au-dessous de celle du moût. C'est l'essai n° 2 qui est le plus sûr, puisque la température du local est seulement de 0,2 inférieure à celle du moût. En construisant une courbe de toutes les expériences, et en corrigeant chacun des chiffres, on a trouvé 119,2 comme chaleur de fermentation de 1 gramme de maltose.

On déduit de là que la chaleur de fermentation de 1 molécule de dextrose en grammes est de 21,4 K; Bouffard ayant trouvé 23,1 K, l'on peut considérer cette concordance comme convenable. Il est probable d'ailleurs que l'accord est plus apparent que réel : en effet, Bouffard a opéré sur le dextrose. C'est-à-dire un hexose fermentant directement, tandis que le maltose doit être d'abord hydrolysé; or le saccharose dans son hydrolyse dégage 3,8 K (Brown et Pickering, *Chem. Soc.*, 1897, 792); il est probable que, pour le maltose, la chaleur dégagée est du même ordre quoique non déterminée jusqu'ici, et cette chaleur est comprise dans le chiffre trouvé pour la chaleur de fermentation du maltose. L'auteur reconnaît volontiers que son procédé prête à la critique, tout comme celui de Bouffard, et que ni l'un ni l'autre ne fournit le résultat exact, mais ses déterminations ont le mérite d'avoir été faites directement.

Sur l'acide oxalique dans les écumes de saturation.

Par M. Andriik.

(*Zeitsch. für Zucker ind. in Böhmen.*, XXV, 139.)

Nous avons démontré, par des recherches poursuivies pendant deux campagnes, que la proportion d'acide oxalique contenu dans 3 jus de diffusion, variait beaucoup, que cet acide était presque entièrement éliminé pendant la saturation normale et restait surtout dans les écumes de première saturation. Nous avons fait une série de dosages d'acide oxalique, pendant la campagne 1899-1900, sur les écumes de première saturation et cela paraissait d'autant plus désirable qu'il n'existait que deux travaux sur ce point. Celui de Weisberg (*Sucrerie Belge*, 1887, nos 18 et 15) et celui de Kollrepp. (*Deutsch. Zuck. Industrie*, 1888-352); ce qu'ils indiquent comme teneur en acide oxalique de ces écumes 0,285 % et 0,2 — 1,2 %.

Nous avons employé deux méthodes fournissant des résultats concordants, la première est l'extraction de l'acide oxalique par l'éther dans les écumes, acidulées par HCl, la seconde la transformation en oxalate de soude ou de potasse soluble de l'oxalate de chaux existant dans les écumes, et la précipitation de l'oxalate alcalin à l'état d'oxalate de chaux.

Dans le premier procédé 20 grammes d'écumes fraîches, ayant au plus 3 jours, sont traités dans une capsule avec HCl et de l'éther, ce dernier abattant les mousses. Après décomposition totale, on chauffe un peu et on fait passer le contenu de la capsule dans un ballon de 100 centimètres cubes qu'on remplit au trait. On agite pour bien mélanger et 50 centimètres cubes du liquide trouble sont épuisés par l'éther pendant 24 heures.

Le liquide chloré est recueilli dans un ballon contenant environ 25 centimètres cubes d'eau et un peu de carbonate de chaux.

La fin du dosage est la même que pour la détermination de l'acide oxalique dans les jus de diffusion (*Zeits. für Zuck. Ind. in Böhmen.*, 1899, 52). Ici aussi la deuxième précipitation donne un oxalate blanc que l'on peut titrer au caméléon, s'il a été recueilli sur de l'amiant.

Pour la deuxième méthode, on fait bouillir 30 minutes 20 grammes écumes avec 200 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude à 3 %, on filtre et on lave à l'eau chaude. Ce filtrat complété à 500 on en prend 250 centimètres cubes équivalents à 10 grammes d'écumes pour doser l'acide oxalique, en précipitant par le chlorure de calcium en présence d'acide acétique. L'oxalate de chaux obtenu et réuni sur un filtre est dissous dans HCl étendu, puis on filtre pour éliminer le résidu insoluble formé d'un peu de résines, de matière grasse et de silice. Cette élimination est plus complète si le premier précipité a été séché d'abord. L'oxalate de chaux peut être titré au caméléon, on recueille après une deuxième précipitation et calcine de façon à le changer en chaux vive.

On a trouvé en acide oxalique ($C^2H^2O^4 + 2 H^2O$) sur 100 parties des écumes fraîches.

Extraction à l'éther	Traitement à Na^2CO^3	Différences
1,42	1,45	+ 0,03
1,08	1,17	+ 0,11
1,10	1,11	— 0,01
1,02	1,01	— 0,01
1,25	1,14	— 0,11
1,16	1,06	— 0,10

Les écarts sont tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, de sorte qu'on peut considérer les deux

70 ÉTUDE SUR LA PERTE D'ALCALINITÉ DES JUS PENDANT L'ÉVAPORATION

méthodes comme concordantes. Par l'une ou l'autre, nous avons trouvé pour 14 écumes de première saturation provenant de diverses usines en acide oxalique % de la matière sèche

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Acide oxalique %	2,26	1,93	1,74	2,32	1,57	2,11	2,32	1,98	2,31	2,08	1,82	2,25	1,07	1,67

Les doses d'acide oxalique varient donc entre 1,07 et 2,56 %, soit en moyenne 1,98 % de la matière sèche.

Dans les jus de diffusion de la même campagne, on trouvait en moyenne 0,59 % acide oxalique, la quantité de matière sèche apparente étant de 14,3, cela fait donc 0,0845 d'acide oxalique % de la matière sèche du jus.

Considérons une écume à 50 % matière sèche, renfermant donc $\frac{1,98}{2} = 0,99$ % acide oxalique, et supposons qu'on ait soutiré 110 % du jus diffusé, enfin que de 110 kilogrammes de jus, on tire 10 kilogrammes d'écume, soit 9,09 %, les 9,09 kil. écumes contiennent $\frac{9,09 \times 0,99}{100}$ ou 0,09 kil. d'acide oxalique, tandis que dans le jus, on avait 0,0845 kil. D'après cela, non seulement tout l'acide oxalique des jus serait retenu dans l'écume, mais celle-ci en contiendrait même un peu plus.

Si l'on admet que l'on ait soutiré 120 % de jus, le même calcul montrerait que les écumes contiendraient 0,0822 kil., soit 0,002 kil. de moins que le jus.

On trouve souvent dans les écumes plus d'acide oxalique que n'en contenait le jus, et on en pourrait conclure qu'il se forme de l'acide oxalique pendant la saturation, par suite de l'action de la chaux sur divers constituants du jus. Cela concorderait avec la présence signalée par Lippmann de l'acide glyoxylique dans les betteraves, puisque cet acide est changé à chaud par la chaux en un mélange de glycolate et d'oxalate de chaux.

Il faut remarquer que les écumes examinées en mars ou avril renfermaient peu d'acide oxalique, alors que les mêmes écumes examinées fraîches en contenaient de fortes doses. Il semble donc que l'acide oxalique se détruit, ou se transforme par la conservation des écumes.

Comme conclusions nous avons donc :

1° L'acide oxalique existe dans les écumes de saturation à dose variable. On peut l'en extraire soit par l'éther en présence de HCl, soit par le carbonate de soude ;

2° La proportion d'acide oxalique est comprise entre 1,07 et 2,56 % de la matière sèche des écumes, soit en moyenne 1,98 % ;

3° Les écumes contiennent en moyenne autant d'acide oxalique que le jus de diffusion ayant donné les écumes ; et par conséquent cet acide est entièrement éliminé par la carbonatation ;

4° On trouve parfois dans les écumes plus d'acide oxalique que n'en contenait le jus, et cet excès paraît devoir être attribué à l'action de la chaux pendant la saturation sur certains éléments du jus ;

5° Le taux d'acide oxalique diminue dans les écumes par une longue conservation.

Etude sur la perte d'alcalinité des jus pendant l'évaporation.

Par M. Andrlik.

(*Zeitsch. für Zuck. Ind. in Böhmen*, XXV, 143.)

La chute d'alcalinité des jus pendant l'évaporation et la cuite, semble être, en Bohême, l'indice d'une végétation anormale de la betterave, notamment lorsque celle-ci ayant souffert de chaleur excessive à la fin de son développement, reprend son accroissement par suite d'une pluie.

La cause de ce phénomène n'est pas suffisamment éclaircie. Jesser (*Deutsch. Zuck. Ind.* 1894, p. 275, 185, p. 299 et 497, 1897, p. 827) admet qu'il faut attribuer la chute d'alcalinité aux amides et aux acides amidés.

Nous avons fait, en 1898-1899, une série d'études sur les jus de diffusion, les masses cuites et les mélasses, pour les usines, indiquant la chute d'alcalinité, et on a répété les déterminations en 1899-1900, campagne pendant laquelle aucune plainte ne s'est produite au point de vue de l'alcalinité.

Les résultats de ces analyses ont été en partie publiés dans *Zeitsch. für Zuck. Ind. in Böhmen*.

Dans la composition des jus des deux campagnes considérées, on n'a pu trouver aucune différence sensible, d'ailleurs la comparaison complète n'est pas possible, car en 1898-1899 on a déterminé la matière sèche vraie ; tandis qu'en 1899-1900 on a considéré la matière sèche apparente, laquelle est plus élevée que la matière sèche vraie ; en 1898-1899, il y avait plus d'azote, 0,831 % de la matière sèche vraie, contre 0,624 de la matière sèche apparente en 1899-1900. Les cendres et l'azote des acides amidés ne donnaient aucun indice ; mais la composition des masses cuites procurait déjà des renseignements.

La proportion des cendres à l'azote total était, en 1898-1899, de 4,2 à 6,3, et en 1899-1900, plus élevée sur un 5,5 à 7,4. Les masses cuites de 1899-1900, contenaient plus de bases inorganiques non valables par rapport à l'azote total.

Les masses cuites 1898-1899, montraient à la phénolphthaléine une alcalinité très faible, et même étaient parfois acides pour cet indicateur, tandis que toutes celles de 1899-1900 étaient nettement alcalines.

ÉTUDE SUR LA PERTE D'ALCALINITÉ DES JUS PENDANT L'ÉVAPORATION 71

L'azote total était pour les masses cuites, 0,452 % de la matière sèche en 1898 et 0,370 % en 1899-1900, c'est-à-dire moindre, l'azote des acides amidés et des formes non déterminées comptait pour 0,309 en 1898 contre 0,248 en 1899-1900.

Enfin les masses cuites anormales de 98-99 étaient plus riches en acides solubles dans l'éther, 14,1 cc. potasse normale contre 9,3 par 100 grammes de sucre en 1899-1900.

Les écarts ne donnent pas d'explication suffisante; mais si l'on compare la quantité de bases inorganiques non volatiles, restant pour la saturation des acides non solubles dans l'éther, à l'azote des acides amidés et des formes non déterminées, on constate des différences typiques pour la chute d'alcalinité.

Le tableau n° 1 donne la composition des masses cuites pour les deux campagnes.

L'examen du tableau montre que le rapport entre les bases inorganiques non volatiles combinées aux acides, insolubles dans l'éther, et l'azote des acides amidés est compris entre 1,3 et 4,2 pour la campagne anormale 98-99, où les chutes d'alcalinité ont été observées, soit en moyenne 2,3, tandis qu'il varie entre 3,2 et 4,9, soit en moyenne 3,8 pour les masses cuites normales de 99-1900.

TABLEAU I

POUR 100 DE MATIÈRE SÈCHE

Numéros	Cendres carbonatées	Azote total	Azote des acides amidés	Acides organiques saturant les bases inorganiques volatiles en K ₂ O	Acides organiques solubles éthéré saturant des bases en K ₂ O	Autres acides organiques notamment acides amidés saturant des bases (en K ₂ O)	Rapport des cendres à l'azote total	Rapport entre les bases inorganiques combinées aux acides solubles dans l'éther et l'azote des acides amidés
1.	1,863	0,396	0,275	1,041	0,334	0,707	5,2	2,5
2.	2,137	0,358	0,234	1,156	0,475	0,681	5,9	2,9
3.	2,115	0,336	0,202	1,154	0,306	0,848	6,3	4,2
4.	2,075	0,350	0,236	1,123	0,588	0,535	5,9	2,3
5.	2,160	0,398	0,247	1,200	0,602	0,598	5,4	2,4
6.	2,479	0,424	0,274	1,411	0,635	0,776	5,9	2,8
7.	2,254	0,424	0,295	1,222	0,663	0,559	5,3	1,9
8.	2,160	0,352	0,271	1,238	0,489	0,749	6,1	2,8
9.	2,489	0,532	0,381	1,499	0,838	0,661	4,7	1,7
10.	3,240	0,646	0,466	1,873	0,714	1,159	5,0	2,5
11.	2,235	0,466	0,355	1,307	0,729	0,578	4,8	1,7
12.	2,286	0,511	0,399	1,301	0,559	0,742	4,5	1,8
13.	2,043	0,491	0,314	1,182	0,545	0,637	4,2	2,2
14.	2,317	0,536	0,396	1,305	0,780	0,525	4,3	1,3

Masses cuites 1898-1899

Masses cuites 1899-1900

1.	2,117	0,285	0,193	1,276	0,315	0,960	7,4	3,9
2.	2,025	0,302	0,168	1,215	0,376	0,838	6,7	4,9
3.	2,890	0,403	0,296	1,779	0,587	1,292	7,1	4,3
4.	1,944	0,319	0,234	1,020	0,258	0,762	6,1	3,2
5.	2,618	0,495	0,343	1,493	0,395	1,097	5,3	3,2
6.	2,338	0,359	0,254	1,443	0,540	0,903	6,5	3,5
7.	1,949	0,336	0,173	1,218	0,367	0,850	5,8	4,8
8.	2,511	0,458	0,337	1,524	0,451	1,073	5,5	3,2
9.	2,148	0,353	0,219	1,249	0,367	0,882	6,1	4,0
10.	2,240	0,389	0,302	1,396	0,347	1,049	5,7	3,4
11.	2,423	0,426	0,280	1,427	0,352	1,075	5,7	3,8
12.	2,147	0,372	0,242	1,198	0,296	0,902	5,7	3,7
13.	1,966	0,308	0,186	1,199	0,507	0,692	6,4	3,7

Ce rapport est donc plus élevé pour la campagne normale où l'on n'a pas en vue, de diminuer l'alcalinité, il était d'ailleurs spécialement bas pour les masses cuites acides à la phénolphthaléine.

Ces analyses conduisent aux considérations suivantes sur les causes de l'abaissement d'alcalinité en 1898-1899.

Par suite de la proportion insuffisante de bases inorganiques non volatiles par rapport aux acides amidés, évalués par leur taux d'azote, les derniers acides ne pouvaient, après la saturation, être saturés entièrement par les bases en question et une partie se combinait à l'ammoniaque ou aux bases organiques.

Dans les jus carbonatés, l'alcalinité n'est pas due aux bases fixes, mais surtout à l'ammoniaque et par les sels ammoniacaux à réaction alcaline. Pendant l'évaporation, l'ammoniaque se dégage et l'alcalinité disparaît.

Il est connu que les solutions sucrées neutres subissent une décomposition beaucoup plus forte que les solutions alcalines. De même les sels à réaction neutre seront beaucoup plus facilement décomposés que ceux à réaction alcaline et cela se manifestera par un accroissement d'acidité.

Nous tirerons encore quelques arguments en faveur de la thèse de l'examen de deux sirops mousseux dont l'un était fortement acide à la phénolphaléine (n° 1), le second, quoique fortement mousseux, était notablement alcalin à la phaléine (n° 2).

Le rapport entre les bases inorganiques combinées avec les acides non solubles dans l'éther et l'azote des acides amidés est très bas pour le sirop acide et au contraire normal pour le sirop alcalin.

Il est donc vraisemblable que, par suite du défaut des bases inorganiques non volatiles, devant se combiner aux acides amidés, une partie de ceux-ci sont neutralisés par l'ammoniaque, et ces combinaisons étant détruites par la chaleur, l'alcalinité décroît.

TABLEAU II

POUR 100 DE MATIÈRE SÈCHE DE SIROPS MOUSSEUX

Nos	Pureté réelle	Sucre réducteur	Alcalinité CaO ‰	Cendres carbonatées	Az total	Az nitrique	Az des acides amidés	Rapport entre l'alcaline répondant aux bases inorganiques combinées et les acides amidés
			Acide					
1	59,02	0,56	1,029	15,29	2,539	1,426	1,426	2,6
2	73,40	»	0,286	10,71	1,427	0,699	9,699	6,9

On peut se demander quelle doit être la quantité des bases combinées aux acides amidés pour saturer entièrement ces derniers. On peut évaluer le taux d'acides amidés par leur azote et les sels alcalins de ces acides comme les acides neutres à la phaléine, alors à 14 d'azote correspondent 47 parties de potasse et le rapport potasse-azote est 3,3.

Il faut donc, pour qu'il n'y ait pas de réduction de l'alcalinité, que le rapport entre la potasse équivalente aux acides amidés et l'azote de ceux-ci soit supérieur à 3,3. En 1898-1899, ce rapport était inférieur à 3,3 dans les masses cuites, sauf pour une qui avait une réaction alcaline. Au contraire, en 1899-1900, le rapport était supérieur à 3,3 sauf pour trois échantillons 4, 5 et 8 et encore ceux-ci donnaient-ils 3, 2, chiffre voisin de la limite.

Nous arrivons donc aux conclusions suivantes :

1° Les jus saturés ne peuvent rester alcalins d'une façon durable que si le rapport entre les bases inorganiques non volatiles, disponibles pour la saturation des acides amidés et l'azote de ces acides amidés, est inférieur à 3,3 parce qu'alors ces bases ne suffisent point à la saturation des acides amidés ;

2° Dans de tels jus, l'alcalinité ne peut être produite que pour de l'ammoniaque, laquelle disparaît en partie ou totalement par l'évaporation ;

3° Ces faits sont démontrés par les analyses de jus de diffusion et de masses cuites des deux campagnes 1898-99 et 1899-1900.

Les masses cuites de 1898-1899, répondant à des jus à alcalinité décroissante, avaient comme rapport entre des bases inorganiques disponibles et l'azote des acides amidés en moyenne 2, 3, tandis qu'en 1899-1900 ce rapport atteignait en moyenne 3, 8, et l'on n'avait aucune perturbation dans l'alcalinité des jus pendant l'évaporation.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 28 octobre. — Essais sur quelques réactions chimiques déterminées par le radium. Note de M. BERTHELOT.

Toute action provoquée par la lumière ou par l'effluve électrique, fût-elle endothermique, n'est pas susceptible d'être développée par les radiations du radium agissant à travers le verre. Cependant, celles-ci déterminent certaines réactions, même endothermiques, c'est-à-dire accompagnées par une consommation d'énergie, telle que la décomposition de l'acide azotique et celle de l'acide iodique. Le radium paraît exercer sur le verre une action dans les deux sens thermiques, il produit à la fois une réduction du plomb et une suroxydation du manganèse contenu dans le verre. La première est indiquée par la coloration noire que prend le verre, et la seconde, par la coloration violette d'une portion du verre contiguë aux régions noircies.

— Sur la chaleur dégagée dans la réaction de l'oxygène libre sur le pyrogallate de potasse, par M. BERTHELOT.

Dans une première expérience qui a eu lieu à une température de 22°, la quantité d'oxygène absorbée était de 2,8 % de la dose totale, susceptible d'être absorbée par le mélange employé, la chaleur dégagée a été de + 60°,2 calories.

En continuant la réaction pendant 15 minutes, pour une nouvelle dose d'oxygène absorbée on a obtenu + 50 calories. Une troisième expérience faite avec des liqueurs dix fois plus étendues et qui a duré 40 minutes, a donné pour $O = 16 + 56^\circ$ calories. D'après ce nombre, la chaleur dégagée est considérable, et elle va en diminuant pour un même poids d'oxygène à mesure que l'absorption augmente.

— Sur une lampe préhistorique, trouvée dans la grotte de la Vache, par M. BERTHELOT.

Entre autres objets découverts dans la grotte de la Vache par M. Emile Rivière, se trouvait une lampe creusée dans un galet de grès rouge, d'origine magdalénienne et portant, gravée sur une de ses faces, une tête de bouquetin. Cette lampe était recouverte d'une matière noire qui n'était en somme qu'un résidu charbonneux, semblable à celui que laisserait la combustion d'une matière grasse d'origine animale, mal séparée de ses enveloppes membranées, telles que le suif ou le lard.

— Sur les flagellés à membrane ondulante des poissons (genres *Trypanosoma*, *Gruby* et *Trypanoplasma* n. g.). Par MM. A. LAVERAY et F. MESNIL.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume intitulé : « Tychonis Brahe Dani operum primitias de nova stella summi civis memor, denuo editid Regia Societas scientiarum Danica ».

— M. GUYOU présente à l'Académie, au nom du bureau des Longitudes, la connaissance des temps pour l'année 1904.

— Sur la toupie de Foucault. Note de M. Alexandre S. CHESNIN.

— Sur la stabilité de la marche des commutatrices. Note de M. Maurice LEBLANC.

— Valeur minime de la chaleur totale de combinaison Q. Note de M. DE FORCRAND.

La relation donnée précédemment (C. R., t. CXXXII, p. 881) peut être écrite

$$\frac{L + S}{T} = \frac{(l + s)M}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L + S + q}{T'} = 30.$$

Q étant la somme des trois quantités L. S. q.

Il en résulte immédiatement plusieurs conséquences :

1° Du moment que l'on a séparément

$$\frac{L + S}{T} = 30 \quad \text{et} \quad \frac{L + S + q}{T'} = 30.$$

Il faut aussi que $\frac{q}{\theta} = 30$, θ étant la différence $T' - T$; θ et q seront toujours positifs. θ mesure en somme l'élévation du point d'ébullition de la molécule fixée. La chaleur de combinaison proprement dite q lui est proportionnelle et le rapport est encore 30, et pour tous les corps.

2° Lorsque q tend vers zéro, il en est de même pour θ et l'on retrouve la relation $\frac{L + S}{T} = 30$.

Il en résulte que la chaleur totale de combinaison Q a nécessairement pour limite inférieure précisément $L + S$. Pour quelques corps, elle a été mesurée; plus généralement on peut la calculer au moyen de la relation précédente.

— Contribution à l'étude des alliages cuivre-aluminium. Note de M. LÉON GUILLET.

En appliquant la méthode qu'il a indiquée pour les acides molybdique et tungstique, l'auteur a pu isoler les trois combinaisons signalées par M. Le Chatelier Cu^2Al , CuAl et Al^2Cu , et la combinaison CuAl ayant été obtenue mélangée avec 2 à 3 % d'un siliciure de cuivre et d'aluminium.

— Sur la séparation du fer. Note de M. Paul NICOLARDOT.

Le mode de séparation du fer indiqué dans cette note est basé sur le fait suivant : Maintenu à 125°, le chlorure ferrique arrive à un poids constant sans perte de fer et forme une combinaison complexe

dans laquelle le rapport de Fe à Cl est égal à 1 : 1 et dont le sulfate est insoluble. On applique ainsi cette méthode :

Le composé (alliage) est dissous dans l'eau régale ; la solution est évaporée à sec en présence de HCl pour chasser AzO^3H et portée ensuite à 125° pendant 4 heures.

Les différentes données, temps, dilution, etc., correspondent à 1 gramme de fer. On fait passer avec de l'eau le contenu dans un ballon et l'on étend à 300 centimètres cubes. On porte à l'ébullition et l'on ajoute 1 gramme environ de sulfate d'ammonium. Au bout d'un quart d'heure d'ébullition, on retire le ballon, on laisse le précipité se rassembler et l'on filtre *sans arrêt* sur un filtre serré, car le précipité est souvent très tenu.

D'autres sels précipitent ainsi le fer dans les mêmes conditions (sélénates, phosphates, arsénates, vanadates, molybdates).

— Détermination quantitative et qualitative de traces d'antimoine en présence de fortes proportions d'arsenic. Note de M. G. DENIGÈS.

L'auteur indique deux méthodes. Les voici : La première consiste à placer dans une capsule de platine la solution antimonée, puis à introduire une lame d'étain touchant le platine au moins par son extrémité immergée. Au bout d'un temps plus ou moins long dépendant de la dilution de la liqueur, il se forme sur le platine une tache brune d'antimoine. Cette réaction est sensible au millième de milligramme, tandis qu'avec l'arsenic, on n'obtient aucun dépôt, lorsque la quantité de ce métalloïde ne dépasse pas 5 milligrammes par centimètre cube.

La deuxième méthode est basée sur la formation de cristaux d'iodure double de césium et d'antimoine. On ajoute à la solution du composé antimoné dans HCl au quart, ou dans SO^4H^2 au dixième, une liqueur faite avec 1 gramme de KI, 3 grammes de chlorure de césium dans 10 centimètres cubes d'eau. En déposant, sur une gouttelette de ce réactif, une gouttelette de la liqueur antimonée, on obtient, au bout d'une ou deux minutes, des lamelles microscopiques jaunes ou grenat. Cette réaction permet de déceler 1/10000 de milligrammes d'antimoine en solution sulfurique.

— Recherche dans les végétaux du sucre de canne à l'aide de l'invertine, et des glucosides à l'aide de l'émulsine. Note de M. BOURQUELOT.

Pour éviter l'emploi des acides minéraux qui ont une action sur les tissus pour l'inversion du sucre de canne, on a recours à l'invertine qui n'agit que sur le saccharose. Il est vrai que l'action de ce ferment se porte aussi sur le gentianose et le raffinose, mais ces sucres sont rares et l'analyse de leurs produits de dédoublement ne permet pas de les confondre avec ceux du sucre de canne. De même pour dédouble les glucosides et, par suite, reconnaître leur présence dans une liqueur, l'emploi de l'émulsine est indiqué et donne de bons résultats.

— Sur le dosage de l'alcalinité du sang. Note de MM. LUMIÈRE et M. H. BARBIER.

Le procédé de dosage de l'alcalinité du sang, donné dans cette note, consiste à remplacer le titrage acidimétrique par un titrage d'acide beaucoup plus exact et beaucoup plus sensible. On y arrive en employant l'acide à titrer pour déplacer la quantité équivalente d'iode dans une solution d'iodure et d'iodate de potassium selon l'équation :



— Les chaînes libéroligneuses des Filicinées. Union et séparation des pièces libéroligneuses élémentaires. Conséquences. Note de MM. C. EG. BERTRAND et F. CORNAILLE.

— Deux états de la substance vivante. Note de M. FÉLIX LE DANTEC.

— Remarques à propos de l'origine et du mode de formation des perles fines. Note de M. L. G. SEURAT.

— Le nématode de la betterave (*Heterodora Schachtii*). Note de M. WILLOT.

— Mode de production de rayons lumineux divergents à 180° du Soleil. Note de M. G. SAGNAC.

— M. GROLLEAU adresse une note relative « à l'unité de la matière ».

Séance du 4 novembre. — Sur l'analyse ictus. Note de M. H. POINCARÉ.

— Sur quelques effets chimiques produits par le rayonnement du radium. Note de M. Henri BECQUEREL.

Les expériences dont M. Berthelot a entretenu l'Académie et qui sont relatives aux actions chimiques déterminées par le radium, démontrent que ces actions sont endothermiques. A côté de ces réactions, il y en a qui sont exothermiques, telles sont, par exemple, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, la réduction du bichlorure de mercure en présence de l'acide oxalique, on peut encore citer l'action du rayonnement et du sodium sur les tissus organiques qu'il détruit et sur certaines graines de plantes telles que le cresson alénois et la moutarde qui soumis longtemps à l'action des radiations du sodium ne peuvent plus germer.

— Electrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié. Note de M. MOISSAN.

La conductibilité de l'ammoniac liquéfié diminue avec sa pureté ainsi que l'a démontré M. Frenzel. additionné de chlorure d'ammonium, il y a électrolyse, mais la température étant de — 60° et — 80°, il ne se dégage pas d'azote ; en même temps il y a formation d'hydrogène et de chlore qui se portent le premier au pôle négatif et le second au pôle positif. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par M. Otto Ruff, avec l'iodure d'ammonium ; en outre, à une température inférieure à 70° l'iode ne se combine pas avec l'ammoniac.

— Décomposition du calcium ammonium et du lithium ammonium par le chlorure d'ammonium. Note de M. H. MOISSAN.

Le calcium ammonium et le lithium ammonium réagissent sur le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié à la température de — 80° C, mais, dans ces conditions, il y a mise en liberté d'ammoniac et d'hydrogène et le groupe AzH^2 , l'ammonium ne peut être isolé.

- Sur une méthode propre à déceler de très petites charges électriques. Note de M. BLONDEAU.
- Sur les sucres du sang et leur glycolyse. Note de MM. LÉPINE et BOULUD.
- Le sang contient une quantité variable d'acide glycuronique : il possède aussi un sucre fermentescible ; son pouvoir réducteur diminue au bout d'une heure d'exposition à la température de 39°.
- M. MAREY, présente à l'Académie deux rapports qu'il a faits pour l'exposition de 1900.
- M. DUCLAUX offre à l'Académie le tome IV de son *Traité de Microbiologie*.
- Rapports sur les papiers laissés par HALPHEN.
- M. Louis GUANO soumet au jugement de l'Académie un Mémoire relatif à « un système d'appareils pour éviter les collisions en mer ».
- Observations de la comète *a* 1901 faites à l'observatoire de Santiago du Chili, et éléments de la même comète. Note de M. OBRECHT.
- Les taches du soleil et les planètes. Note de M. BICKELAND.
- Les réseaux conjugués persistants. Note de M. RAFFY.
- Sur la courbe adiabatique. Note de M. Georges MOREAU.
- Sur les chlorobromures de thallium du type Tl^+X^6 . Note de M. V. THOMAS.

Le brome agit sur le chlorure de thallium en présence de l'eau pour donner un seul chlorobromure du type Tl^+Cl^5 à savoir $Tl^+Cl^3Br^2$, et l'on peut obtenir, suivant les conditions de l'expérience un mélange de lamelles ou d'aiguilles. Or aiguilles et lamelles semblent appartenir au même système cristallin ; du reste on peut très facilement passer d'une forme à l'autre. Toutes les deux subissent sous l'action de la chaleur un changement de couleur remarquable. A chaud elles deviennent rouge sang et la coloration disparaît plus ou moins rapidement par le refroidissement et fait place à la coloration orangée primitive.

- Réactions de l'acide trichloracétique. Note de M. A. CLERMONT.

L'acide trichloracétique donne facilement l'éther éthylique, il suffit de le mélanger, avec quantités équimoléculaires d'alcool et d'alcool sulfurique monohydraté. Cet éther fournit immédiatement la trichloracétamide en le traitant par son volume d'ammoniaque. Cet amide fond à + 135° et distille à + 240° et se sublime en paillettes semblables à la naphthaline.

- Recherches sur les isomerciations de la pinacone et de ses dérivés. Note de M. Maurice DELACRE.

L'auteur admet d'après ses recherches que la pinacoline est un mélange, ou plutôt présenterait un état d'équilibre entre deux formules $(CH^3)^3 - C. COCH^3$ et $(CH^3)^2C - C(CH^3)^2$ et conserverait son ca-



ractère d'individualité chimique.

- Constitution du picéol. Note de MM. CHARON et DEMÉTRIUS ZAMANOS.

Le picéol qui provient du dédoublement de la picéine glucoside trouvé par M. Camet dans les ramilles du sapin épicéa est une paraoxyacétophénone comme le démontrent les essais comparatifs faits avec le produit naturel et la paraoxyacétophénone préparée synthétiquement par la méthode de Klingel. Du reste la confirmation de ce fait est que l'acétylanisol préparé avec le picéol et celui obtenu avec la paraoxyacétophénone sont identiques.

- Sur le calcul du mouillage et de l'écémage simultanés du lait. Note de M. GÉNIN.

Soient *e* et *b* le poids en grammes de l'extrait et du beurre de 100 centimètres cubes à 15° de lait pur L ; soient *e'*, *b'*, et *e''*, *b''* les mêmes quantités pour 100 centimètres cubes à 15° de ce lait écrémé L', et mouillé après écrémage L' soit $\beta = 1,08$ cc. le volume à 15° de 1 gramme de beurre. Si on pose

$S = \frac{100 - \mu}{100}$ μ désigne le nombre de centimètres cubes d'eau qui ajoutés à (100 μ) centimètres cubes de L, forment 100 centimètres cubes de lait L'. On a pour l'écémage la valeur ε rapportée à 100 centimètres cubes parties de beurre du lait L. $\varepsilon = 100 \left(1 - \frac{b'}{bs} \right) \varepsilon$ et le mouillage sera donné par la formule $\mu = 100 (1 - S)$.

- Sur la formation du parfum de la vanille. Note de M. LECOMTE.

La vanille contient une oxydase et le parfum de la vanille serait dû à l'oxydation de l'alcool coniférylique produit lui-même par hydratation de la coniférine au moyen d'un ferment hydratant qui se rencontre aussi dans la vanille.

Sur l'*iboga*, sur ses propriétés existantes ; sa composition et sur l'alcaloïde nouveau qu'il renferme l'*ibogaïne*. Note de MM. DYLOWSKI et LANDIEN.

Les indigènes des territoires compris entre l'embouchure de l'Ogoué et de Margumbé font usage des parties ligneuses d'une plante désignée sous le nom d'*iboga*. Ils prétendent qu'elle produit sur eux une action identique à celle de l'alcool, sans troubler la raison. La plante qui fournit l'*iboga* a été décrite par Baillon le 6 mars 1889 à la Société linéenne. Toutes les parties sont actives et principalement les racines. Elles contiennent un alcaloïde l'*ibogaïne* qui est cristallisée et un alcaloïde amorphe. L'*ibogaïne* est insoluble dans l'eau très soluble dans l'alcool elle fond à 152°. Sa formule serait d'après l'analyse $C^{52}H^{66}Az^6O^2$. Elle agit particulièrement sur le système bulborachidien.

- Influence du méthylol sur la végétation de quelques algues d'eau douce. Note de M. Raoul BOUR-
LHAC.

Le Nostoc et l'Anabaena tenus ensemble en solutions nutritives et exposés à des radiations lumineuses trop faibles pour décomposer l'acide carbonique sont incapables de végéter sans avoir une matière organique à leur disposition ; dans ce cas le méthylol peut être utilisé.

- Recherches sur la formation de l'ovule et du sac embryonnaire dans les araliacées et sur les modifications dont le tégument est le siège. Note de M. L. DUCAMP.

- Germination des spores du Penicillium sur l'eau. Note de M. Pierre LESAGE.

- Effet de la congélation sur le lait. Note de MM. BORDAS et de RACKOWSKI.
- Sur les variations séculaires du magnétisme terrestre. Note de M. N. RAULIN.
- Expériences d'aéronautique marine. Note de M. H. HERVÉ.

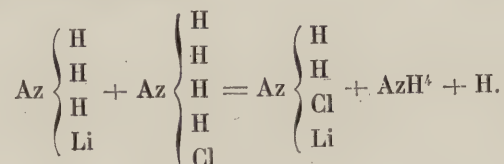
Séance du 11 novembre. — Le Comité du Cinquantenaire Berthelot invite l'Académie à se faire représenter à la cérémonie de la remise de la médaille qui aura lieu le 24 novembre à 10 heures du matin, dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne sous la présidence de M. le Président de la République. Nos lecteurs en ont lu la description dans les journaux politiques. Faisons remarquer seulement que ce cinquantenaire correspondait à l'entrée de M. M. Berthelot comme chimiste conseil aux appointements de 4 000 francs chez M. Menier, le Mécène des savants peu fortunés.

— Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés. Note de M. MOISSAN.

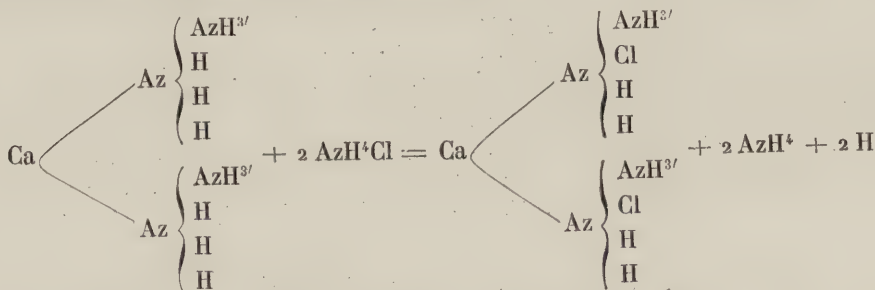
Cette note nous apprend que l'acétone est le corps qui dissout la plus grande quantité d'anhydride d'acide carbonique dans un volume donné et en conséquence il est avantageux d'employer ce dissolvant.

— Action des métaux ammonium sur l'hydrogène sulfuré. Note de M. MOISSAN.

En résumé, à une température comprise entre -75° et -70° , l'hydrogène sulfuré liquide réagit sur le lithium ammonium, fournit du sulfure de lithium, de l'ammoniaque et de l'hydrogène libre. Avec le calcium ammonium le résultat est le même. Donc, à -73° , l'ammonium (AzH^4) ne semble pas exister en présence de l'hydrogène sulfuré liquide. Rien ne prouve qu'il ne soit pas formé de chloramidure de lithium, de l'ammonium et de l'hydrogène.



Cette réaction peut s'appliquer au calcium ammonium.



soit $Ca(AzH^3)^4 + 2 AzH^4Cl = Ca(AzH^3)^2 (AzH^3) Cl^2 + 2 AzH^4 + 2 H.$

Dans ce dernier cas, l'azote serait pentatomique au lieu d'être triatomique ou tétratomique.

— Sur l'origine de l'amidon du grain de blé. Note de MM. DEHÉRAIN et DUPONT.

C'est à la tige restée verte qu'est dévolue l'élaboration de l'amidon qui se ferme tardivement dans le grain de blé alors que le gluten est formé pendant la première partie de la vie du blé.

— Sur l'absence de déplacement électrique lors du mouvement d'une masse d'air dans un champ magnétique. Note de M. R. BLONDLOT.

— M. MILLOT adresse une lettre relative aux expériences qu'il a faites à Marcelcave et à Villers-Bretonneux sur la destruction du Nemetode de la betterave.

— M. LE MINISTRE DU COMMERCE invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour la chaire de mécanique appliquée, laissée vacante au Conservatoire des arts et métiers par le décès de M. Hirsch.

— Sur les équations différentielles rationnelles. Note de M. Edmond MAILLET.

— Sur le nombre de racines communes à plusieurs équations. Note de M. DAVIDOGLOU.

— Méthode nouvelle pour l'étude de la parole et des courants microphoniques. Note de M. A. BLONDEL.

— Sur la formation de l'ozone. Note de M. A. CHASSY.

La loi d'accroissement de l'ozone est la même quelle que soit l'intensité du courant électrique. Un courant faible peut toujours produire le même résultat qu'un courant intense pourvu qu'il agisse pendant un temps assez long ou pourvu que l'écoulement du gaz soit suffisamment lent, dans un appareil à production continue. La quantité d'ozone formée tend vers une limite qui dépend uniquement de la température et non de l'intensité du courant, mais qui est difficilement à déterminer avec précision.

— Application à l'homme de la régénération de l'air confiné au moyen du bioxyde de sodium. Note de MM. A. DESGREZ et A. BALTHAZARD.

— M. FOVEAU de COURMELLES adresse une note ayant pour titre : *Action de la lumière chimique sur la tuberculose pulmonaire.*

— M. THORELLE adresse une note relative à « deux méthodes pour trouver la date de Pâques depuis l'origine jusqu'à l'année 5000 ».

Séance du 18 novembre. — Sur la période des intégrales doubles dans la théorie des fonctions algébriques de deux variables par M. Emile PICARD.

— Sur une modification dans l'emploi du thermomètre électrique pour la détermination des températures souterraines au Muséum d'histoire naturelle. Note de M. H. BECQUEREL.

— Etude de l'amalgame d'ammonium. Note de M. Henri MOISSAN.

On peut conclure de cette note qu'en faisant réagir le chlorure ou l'iodure d'ammonium en solution dans l'ammoniac anhydre sur l'amalgame de sodium on obtient une masse métallique dans laquelle l'hydrogène et l'ammoniac se trouvent à l'état de combinaison stable à 39°. Cette masse métallique par sa décomposition à la température ordinaire en l'absence d'eau augmente de trente fois son volume et dégage deux volumes de gaz ammoniac pour un volume de gaz hydrogène.

— Sur les procédés de 1901. Note de M. PERROTIN.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, le cours d'électricité, professé à la Faculté des sciences de Paris, par M. Pellat; tome I. Electrostatique, Lois d'Ohm, Thermo-électricité.

— Observations des perséides, faites à Athènes. Note de M. D. EGINITIS.

— Loch manométrique différentiel. Note de MM. Emile RAVEROT et Pierre BELLÉ.

— Lois du rayonnement aux basses températures. Note de M. COMPAN.

Il résulte de cette note que : 1° La formule de Stefan est celle qui s'applique le mieux depuis la température d'ébullition de l'air liquide jusqu'à 302°; toutefois, à partir de 150° jusqu'à 300°, elle donnerait des vitesses de refroidissement un peu trop fortes. 2° La formule de Weber ne s'applique pas aux basses températures; mais, à partir de 100° environ jusqu'à la limite extrême où l'on a opéré (302°), elle prendrait l'avantage sur celle de Stefan et représenterait mieux le phénomène; 3° La formule de Dulong et Petit ne s'applique que dans des intervalles de 0° à 200°.

— Sur les combinaisons de l'or avec le chlore. Note de M. Fernand MEYER.

On peut transformer totalement une quantité d'or donnée en chlorure aurique en beaux cristaux par l'action du chlore liquide, grâce à la différence de solubilité du chlorure dans le chlorure à chaud et à froid. L'étude de la dessiccation de ce chlore permet de préciser les conditions de température et de pression dans lesquelles il faut se placer pour obtenir AuCl_3 ou AuCl . Cette étude montre qu'il n'existe qu'une seule combinaison moins chlorée que AuCl_3 qui est AuCl .

— Sur l'acide dioxyisopropylphosphoreux. Note de M. C. MARIE.

L'acide dioxyisopropylphosphoreux prend naissance par l'action de PO^2H_3 sur l'acétone. C'est un acide monobasique qui perd facilement de l'acétone par chauffage à 150°. Il fond à 185°-186°. S'il contient deux oxydrides il peut être représenté par une formule de constitution.

Il est analogue à l'acide dioxybenzylphosphinique obtenu par M. Ville par l'action de l'acide hypophosphoreux aqueux sur l'aldéhyde benzoïque.

— Action de quelques chlorures d'acides sur les sodacétylacétates de méthyle et d'éthyle. Note de M. BONGERT.

Dans cette note, l'auteur décrit un grand nombre d'éthers provenant de l'action des chlorures de propionyle, de butyryle, d'isoniléryle, de caproyle sur le sodacétylacétate d'éthyle.

— Oxydation des alcools non saturés par l'action de contact: obtention de la vanilline. Note de M. TRILLAT.

L'action des phénomènes catalytiques provoqués par le contact de certaines substances poreuses, à une température élevée, peut être généralisée aux alcools non saturés de la série grasse et de la série aromatique. Sous cette influence il y a rupture de la molécule à la double liaison avec formation d'aldéhyde. On a pu ainsi préparer la vanilline au moyen de l'isoeugénol.

— Cinèses spermatocytiques et chromosome spécial chez les Orthoptères. Note de M. de SINETY.

— De la coloration bleue et verte de la peau des vertébrés. Note de MM. CAMICHEL et MANDOU.

Les peaux qui présentent des colorations bleues et vertes ne renferment, les premières, qu'un pigment noir, et les secondes, un pigment noir et un pigment jaune.

— Relation entre le foie, la peau et les poils, au point de vue des pigments et du fer. Note de M. FLORESCO.

Il y a une relation entre le foie, la peau et les poils au point de vue de la teneur en fer et en pigments. Le foie, la peau des animaux à poils foncés contiennent presque le double de la quantité de fer et de pigments que ceux à poils blancs.

— Influence de l'ingestion du vin sur l'évolution de la tuberculose. Note de M. L. ROOS.

Il est inexact que l'alcool, même à haute dose, s'il est ingéré sous la forme du vin, précipite l'évolution de la tuberculose chez le cobaye et même chez l'homme, le parasite étant le même.

— Formation et maladies des perles. Note de M. J. JOURDAIN.

— Mesure de la pression du sang chez les aliénés. Note de MM. TOULOUSE et VASCHIDE.

— Théorie mécanique de la vision. Note de M. Antoine PIZON.

— Comparaison anatomique entre le greffage, le pincement et la décortication annulaire. Note de M. L. DANIEL.

— Sur l'assimilation chlorophyllienne en automne. Note de M. Jean FRIEDEL.

— Sur les micarchites, les gneiss, les amphiboles et les roches vertes des schistes lustrés des Alpes occidentales. Note de M. Pierre TERNIER.

— M. Joseph VINOT adresse une note relative à l'épacte et à l'âge de la lune au 1^{er} janvier 1902.

— Liste des candidats présentés par la Section d'anatomie et de zoologie pour la place laissée vacante par M. de LACAZE-DUTHIERS.

En première ligne. — M. Léon VAILLANT.

En deuxième ligne par ordre alphabétique. — MM. BOUVIER, DELAGE, HENNEGUY.

En troisième ligne. — MM. BLANCHARD, HOUSSAY, OUSTALET.

Séance du 25 novembre. — M. LE PRÉSIDENT prononce une allocution à propos de la cérémonie qui a eu lieu pour le cinquantenaire de M. Berthelot. Réponse de ce dernier.

— Sur l'absence d'action d'un champ magnétique sur une masse d'air qui est le siège d'un courant de déplacement. Note de M. R. BLONDLOT.

— Sur l'*Ibogine*, principe actif d'une plante du genre *Tabernaemontana*, originaire du Congo. Note de MM. A. HALLER et ED. HECKEL.

Les différentes parties de la plante qui a été examinée renferment un alcaloïde auquel on peut attribuer provisoirement la formule $C^{26}H^{32}Az^2O^2$. Les écorces de tiges contiennent en outre un principe cristallisé différent de l'*ibogine* par son point de fusion, et qui n'a pu être analysé en raison de la petite quantité de matière dont on disposait. L'*ibogine* fond à 152° , elle dévie à gauche la lumière polarisée $\alpha_0 = 12^\circ 88$.

— Oiseaux momifiés de l'ancienne Egypte. Note de MM. LORTET et GAILLARD.

— L'*Okapia Johnstoni*. Nouveau mammifère voisin des girafes, découvert dans l'Afrique centrale. Note de M. RAY-LANKASTER.

Ce nouvel animal appelé *okapi* a été rapporté par Sir Harry-Johnston de la forêt de Semliki sur les limites de l'Etat indépendant du Congo et du protectorat anglais d'Uganda. L'*okapi* est peut-être un représentant vivant du genre smocène *Helladotherium*, décrit par M. Gaudry.

— M. YVES DELAGE est nommé membre de la section d'anatomie et zoologie, en remplacement de M. Lacaze-Duthiers, par 37 suffrages. M. Léon Vaillant en avait obtenu 25 et M. Bouvier 1.

— M. RAOULT, décédé, est remplacé dans la section de physique, au titre de membre correspondant, par M. Gouy, qui obtient 54 suffrages, M. Benoit n'en eut que 5.

— M. SAUVAGE est présenté en première ligne et M. Petot en seconde ligne, pour la chaire de mécanique appliquée, laissée vacante au Conservatoire des Arts et Métiers, par le décès de M. Hirsch.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale la perte que vient d'éprouver l'Académie dans la personne de M. Kowalesky, correspondant pour la section d'anatomie et de zoologie, décédé à Saint-Petersbourg, le 22 novembre 1901.

— M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS invite, l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats pour la chaire de culture devenue vacante au Muséum d'histoire naturelle, par le décès de M. Maxime Cornu.

— Sur le nombre de racines communes à plusieurs équations. Note de M. DAVIDOGLOU.

— Détermination de quelques coefficients de self-induction. Note de M. HEMSALECH.

— Sur la distribution régulière de la déclinaison ou de l'inclinaison magnétiques en France, au 1^{er} janvier 1896. Note de M. E. MATHIAS.

— Sur l'application de la chambre de Gouy à la construction d'un comparateur pour régler étalons à bouts. Note de M. A. LAFAY.

— Sur les combinaisons du chlorure d'aluminium avec les chlorures alcalins. Note de M. E. BAUD.

Il existe, outre les spinelles chlorés, les composés $Al^3Cl, 3NaCl$ et $Al^3Cl^6, 3KCl^6$ et très probablement aussi des cryolithes chlorées $Al^3Cl^6, 6NaCl$ et $Al^3Cl^6, 6KCl$. Ces derniers ne représentent même pas les termes ultimes de la combinaison de Al^3Cl^6 avec les chlorures alcalins, mais il est difficile d'établir thermiquement l'existence de la composition exacte des composés supérieurs, parce que la chaleur dégagée par la fixation exacte des dernières molécules devient trop faible.

— Sur la préparation du baryum. Note de M. GUNTZ.

Le baryum a été préparé au moyen de son amalgame chauffé électriquement et progressivement dans un tube en porcelaine placé dans un manchon en terre réfractaire. On élève peu à peu la température à 1150° pour éliminer tout le mercure. Le baryum fond parfaitement au dessous de 1000° . Il est blanc d'argent, il est mou comme du plomb, quoiqu'un peu plus dur. Il est fusible au rouge sombre, et très volatil au rouge vif. Il s'oxyde rapidement. Il se combine avec AzH^3 liquide, pour former un baryum ammonium à reflets mordorés, assez soluble dans l' AzH^3 liquide, mais qui semble peu stable. Il décompose facilement l'eau, l'alcool absolu, et même une solution d'alcoolate de baryte.

— Sur un nouveau sel de glucinium volatil. Note de MM. G. URBAIN et LACOMBE.

Le produit résultant de l'action de l'hydrate de glucinium sur l'acide acétique dilué, traité par l'acide acétique cristallisable à l'ébullition, donne un produit cristallisé en octaèdre. Ce composé est insoluble à froid dans l'eau, à chaud il est décomposé. Son meilleur dissolvant est le chloroforme. Il fond à $283-284^\circ$. Il distille sans décomposition à la pression normale, à la température de $330-331^\circ$, et sa vapeur peut être chauffée en présence d'air, sans subir d'altération. Sa densité de vapeur prise par la méthode de Weyer donne $D = 13,9$ qui correspond à un poids moléculaire de 901. Ce poids moléculaire et l'analyse du composé conduisent à la formule $(CH^3CO^2)G^1O = 406$, $G^1 = 9$ et $G^1O = 25$. Il est impossible de concilier la composition du corps et la densité de sa vapeur en supposant $G^1 = 13,5$ et $G^1O^3 = 77$. Ce résultat apporte un nouvel argument en faveur de la diatomicité du glucinium.

Ce sel est basique et surtout il a été obtenu au sein d'une liqueur acide. Dissous dans l'acide acétique cristallisable mais non absolu et saturé d'acide chlorhydrique gazeux, il n'a pas subi d'altération, même chauffé pendant plusieurs heures à 150° en tubes scellés.

— Action de l'acide sulfurique fumant sur les aldéhydes éthyliques, propylique et l'acétone. Note de M. Marcel DELÉPINE.

Les aldéhydes et l'acétone, si sensibles vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré, réagissent d'une façon fort régulière avec l'acide sulfurique fumant. Ces composés fixent un certain nombre de SO^3 , pour engendrer des acides à sels stables en milieu acide ou neutre, mais très sensibles aux alcalis qui les séparent en deux tronçons.

L'acétone donne un acide trisulfonique qui, sous l'influence des alcalis, donne de l'acide acétosulfonique et de l'acide méthionique.

Cette réaction ressemble à celle qui se produit dans l'oxydation de l'acétone qui donne de l'acide acétique et de l'acide formique.

— Sur la préparation électrolytique des composés halogénés de l'acétone. Note de M. A. RICHARD.

Si l'on fait passer un courant électrique à travers un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, on obtient la chloro ou la bromoacétone. Dans cette opération, on constate que :

1°) Le rendement calculé par rapport au chlore mis en liberté par le courant croît avec l'intensité de ce courant, tant que l'on opère en présence d'un excès d'acétone ; mais, si l'acétone est en trop faible quantité, il y a d'assez grandes pertes de chlore. On a obtenu de bons résultats avec trois volumes d'acétone pour deux volumes d'acide chlorhydrique.

2°) Si la densité du courant diminue à l'anode, le rendement augmente, on a, par suite, intérêt à prendre une anode à grande surface.

3°) Le rendement et aussi la pureté du corps obtenu sont profondément modifiés par une trop grande élévation de température. Aussi est-il avantageux de refroidir constamment le vase électrolytique par un courant d'eau froide.

4°) Enfin, l'hydrogène qui se dégage sur la cathode est presque sans effet sur le rendement.

— Sur la transformation par une réaction nouvelle de deux xanthidrols en xanthènes. Note de M. R. FOSSE.

Le dinaphtoxanthidrol obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le monobromodinaphtoxanthène fond à 144°. Chauffé à l'étuve ou maintenu en fusion, il donne l'oxyde de bisdinaphtoxanthène, fusible à 250°. Les hydracides transforment ce dinaphtoxanthidrol en dérivés halogénés du dinaphtoxanthène. La solution du dinaphtoxanthidrol dans l'acide bromhydrique, versée goutte à goutte dans l'alcool bouillant, donne du dinaphtoxanthène et de l'éthanal. Dans les mêmes conditions, le xanthidrol de R. Meyer et Saul donne de l'éthanal et du xanthène.

Enfin, les dérivés halogénés du dinaphtoxanthène se combinant au chlorure du platine, cette réaction et celle indiquée ci-dessus, c'est-à-dire la formation d'aldéhyde et d'hydrate en présence de l'alcool, sont communes à tous les composés halogénés de la série du xanthène.

— Ethérification de l'acide phosphoreux par la glycérine et le glycol. Note de M. P. CARRÉ.

En chauffant quantités équimoléculaires de glycérine et d'acide phosphoreux, on obtient un acide glycéro-phosphoreux monobasique à la phthaléine et à l'hélianthine. Son sel de baryte n'a pu être obtenu à l'état cristallin ; il est très déliquescent. Le glycol s'unit à l'acide phosphoreux pour former un acide monobasique à l'hélianthine et à la phthaléine, qui forme avec la baryte un sel très déliquescent et que l'on n'a pas pu faire cristalliser.

— Etude des hydrates de carbone de réserve de la graine d'*Aucuba Japonica*. Note de M. G. CHAM-PENOIS.

La graine d'*Aucuba* renferme une grande proportion de sucre de canne accompagné d'un glucoside. Outre ces composés solubles, la graine contient, constituant son albumen corné, une galactane, une mannane et une pentane donnant, par hydrolyse, du galactose, du mannose, et un pentose qui paraît être de l'arabinose.

— Sur une expérience de M. Berthelot, relative à la transformation de la glycérine du sucre par le tissu testiculaire. Note de M. Gabriel BERTRAND.

La transformation de la glycérine en dioxycétone par le suc testiculaire paraît due à des microbes contenus dans ce suc. Ces microbes ne sont pas les mêmes que la bactérie du sorbose.

— Expériences sur l'assimilation chlorophyllienne. Note de M. HARROY.

— Recherches sur la loi de l'action de la sucrase. Note de M. Victor HENRI.

Pendant la durée d'une inversion de saccharose par la sucrase, la courbe qui représente la vitesse d'inversion est dans ce cas différente de celle que l'on trouve pour les acides. Pendant toute la durée de l'inversion, la sucrase reste comparable à elle-même ; le fait d'avoir agi pendant plusieurs heures et d'être restée pendant ce temps en solution sucrée à 25° n'a aucune influence appréciable sur l'activité du ferment.

— La cellule de Sertoli et la formation des spermatozoïdes chez le moineau. Note de M. Gustave LOISEL.

— Nouvelles observations géologiques sur la chaîne de Belledonne. Note de M. Pierre TERMIER.

— Méthode graphique permettant d'étudier les circonstances de la marche d'un aérostat dirigeable, par l'examen de la projection de sa trajectoire sur le sol. Note de M. J. ARMENGAUD jeune.

— L'augmentation des globules rouges du sang dans l'ascension en ballon. Note de M. J. GAULE.

— Traitement scientifique de la surdité. Note de M. MARAGE.

— M. E. GUDIN adresse une note relative à l'aviation.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE.

Séance du 13 novembre 1901.

Le secrétaire annonce au comité la mort de M. Fritz Rettig membre du comité de chimie. Il avait débuté comme ouvrier relieur avant d'entrer dans la maison J. Heilmann et Cie, vers 1871. Là il acquit les notions de chimie, indispensables à l'exercice de son métier de coloriste. Au bout de très peu de temps, il réussit à établir des fabrications des plus remarquables, comme exécution, dans l'article laine à la planche, destiné à la vente au Japon, et à créer, grâce à la gravure, peut-être la plus artistique qui ait été faite, grâce à la réserve au zinc, peu pratiquée à cette époque, et dont il s'était absolument rendu maître, une marchandise qui portait un cachet extraordinaire de nouveauté et de perfection.

Rectification au procès-verbal de la dernière séance. — Dans le rapport de M. Oscar Scheurer sur la gomme soumise, par M. Stelzer, à l'appréciation du comité de chimie, il s'est glissé une erreur; la dernière ligne de la page 2 porte, en italique, le mot *poids*, c'est *prix* qu'il faut lire, et la phrase doit être rétablie comme suit :

« ... M. Stelzer n'avait pas indiqué le *prix* de son... ».

Couleurs azoïques superposées au bistre de manganèse dans l'article enlavage au sel d'étain sur bistre.

— M. Jules Brandt, à la suite de l'ouverture d'un pli cacheté, daté de 1899, a adressé une lettre au secrétaire du comité de chimie pour l'informer que ce même procédé a été appliqué, par lui, à Cosmanos, en 1892. Un échantillon, joint à la lettre, porte, dans les livres de la maison Leitenberger, la date du 23 octobre 1895.

M. Jules Brandt met le livre de fabrication à la disposition du comité.

Le comité après avoir pris connaissance de la lettre de M. Brandt en décide l'insertion au procès-verbal. Voici cette lettre :

« Dans un des derniers Bulletins de la Société industrielle se trouve un pli cacheté de M. Binder (n° 1134), de 1899, sur un article combiné de bistre de manganèse et de couleurs azoïques.

« C'est le même article qui a été fait à Cosmanos, en 1895. Ci-joint un échantillon.

« La marche des opérations est la suivante :

- « 1° Peinture en bistre ;
- « 2° Plaquage en β -naphtol ;
- « 3° Impression des enlaves au sel d'étain ;
- « 4° Plaquage en diazo (β -naphtylamine) ;
- « 5° Séchage ;
- « 6° Vaporisation de 1 1/2 minute (petit Mather) ;
- « 7° Laver et sécher ;
- « 8° Surimpression d'une bande au Sn Cl₂ ;
- « 9° Vaporiser 1 1/2 minute ;
- « 10° Dégommer en craie, laver et sécher.

« Le tissu n'est pas attaqué du tout. Le jaune est de la thioflavine et de l'acétate de zinc + sel d'étain.

« Le bain de plaquage en naphtol contient 20 grammes de prussiate jaune par litre. »

Réserves au zinc sous couleurs de laine. — Dans son rapport sur le pli cacheté de M. René Kœchlin, M. Dépierre fait remonter la priorité de l'application du zinc en poudre pour la réalisation des réserves sous couleurs d'aniline à Louis Durand et donne, à ce sujet, des renseignements intéressants sur l'origine de cette question. Conformément aux conclusions du rapporteur, le comité de chimie vote l'impression au Bulletin du pli de M. René Kœchlin, suivi du rapport de M. Dépierre.

Réserves aux sulfite et bisulfite de soude sous rouge de paranitraniline. par M. Tigerstedt. — Le procès-verbal du 11 septembre 1901 contient au sujet de la priorité de cette fabrication une ambiguïté qu'il est nécessaire de faire disparaître.

Il faut lire : « M. Henri Grosheintz donne lecture de son rapport sur le pli de M. Tigerstedt. Ce document étant antérieur à la publication de M. Paul Richard, la priorité du procédé doit être attribuée à M. Tigerstedt. »

Sur la proposition de M. Alb. Scheurer, M. Paul Dosne est nommé membre du comité de chimie.

CORRESPONDANCE

A propos du travail de M. Leplae sur l'alcool dénaturé et de la remarque de notre collaborateur, un de nos abonnés nous écrit que la dénaturation actuelle en France au méthylène et à la benzine augmente de 6 fr. 42 par hectolitre le prix de l'alcool pur. C'est donc à d'autres causes qu'il faut attribuer le bas prix de l'alcool dénaturé en Allemagne.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADEMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI. — I^{re} PARTIE

Livraison 722

FÉVRIER

Année 1902

SUR LA FUSIBILITÉ DES SILICATES ET BORATES UTILISÉS EN CÉRAMIQUE ET EN VERRERIE

Par M. A. Granger.

La connaissance d'une loi reliant la fusibilité à la composition chimique serait particulièrement utile aux industries de la Céramique et de la Verrerie. Les données que nous possédons sont encore restreintes et c'est surtout à l'observation des faits que nous devons les résultats acquis. Seger, en créant son échelle de montres fusibles, a établi une série de silicates et borosilicates, dont on connaît les fusibilités relatives et qui constitue une série de repères intéressante.

Il n'est pas facile de se faire une idée des écarts des températures de fusion de verres ou de couvertes données. Prenons comme exemples des silicates employés par Seger dans la constitution de ses montres.

15	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\}$	2,1 Al_2O_3	21 SiO_2	1430°
18	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\}$	3,1 Al_2O_3	31 SiO_2	1490°
26	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\}$	7,2 Al_2O_3	72 SiO_2	1650°
27	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\}$	20,0 Al_2O_3	200 SiO_2	1670°
28		Al_2O_3	10 SiO_2	1690°

Nous avons placé en regard de ces montres le numéro sous lequel elles sont désignées habituellement et nous les avons fait suivre de leur température de fusion, plus exactement de la température qui correspond à leur point de chute.

Les nombres que nous citons sont ceux que donne le laboratoire de la *Thonindustrie Zeitung*, laboratoire qui s'occupe de la fabrication de ces montres. Nous avons tout lieu de croire que les chiffres sont un peu élevés et les expériences de M. Le Chatelier tendraient à les faire baisser, mais, dans le cas qui nous intéresse immédiatement, nous n'avons pas besoin de connaître d'une manière plus précise les températures, ce sont les différences de fusibilité seules que nous avons à examiner.

On voit très bien que, dans ces silicates, la fusibilité diminue :

1° En augmentant l'acidité ;

2° En introduisant une plus grande quantité d'alumine ;

3° En supprimant les bases alcalines et alcalino-terreuses.

Une étude plus attentive nous montre que le rapport entre l'ascension de la température et l'augmentation d'acidité est variable dans l'étendue de l'échelle thermométrique.

Ainsi on passe d'une montre à l'autre, dans la région des montres 15, 16, 17, en augmentant l'alumine de 0,3 Al_2O_3 et en prenant une quantité de silice moléculairement dix fois plus grande, soit 3 SiO_2 . Voici que maintenant un petit écart se manifeste, pour passer de 17 à 18, on ajoute 0,4 Al_2O_3 et non 0,3 Al_2O_3 . Le rapport moléculaire de l'alumine à la silice restera toujours de 1 à 10.

En nous élevant plus haut nous arrivons à d'autres montres tels que 26, 27, 28. Ici les écarts de montre à montre ont pris une valeur beaucoup plus grande que précédemment. De 15 à 18

l'alumine variait de $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, de 26 à 27 la variation est de $12,8 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Quant à la silice, elle est passée de la valeur 72SiO_2 à celle de 200SiO_2 . L'ascension de température nécessite une modification encore plus grande quand on forme la montre 28. La molécule basique $0,3\text{K}_2\text{O}$, $0,7 \text{ CaO}$ disparaît et les derniers degrés de l'échelle sont constitués par des silicates uniquement alumineux.

En résumé nous voyons que les lois qui pourraient relier la fusibilité à la composition chimique ne sont pas simples en apparence. Dans les seuls types que nous avons examinés, l'auteur a dû se livrer à des modifications du type primitif adopté à certains moments. Dans certains intervalles il a pu conserver un type mais, avec l'élévation de la température il a dû changer la loi de formation de ses pyromètres.

La série complète des montres fusibles, y compris l'addition faite au laboratoire de la *Thonindustrie Zeitung* pour les températures peu élevées, comprend les silicates et les boro-silicates suivants :

$0,5 \text{ Na}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ SiO}_2 \\ 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	590°
$0,5 \text{ PbO}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \\ 2 \text{ SiO}_2 \end{array} \right\}$	
$0,5 \text{ Na}_2\text{O}$	$x \text{ Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} y \text{ SiO}_2 \\ 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	520°-920°
$0,5 \text{ PbO}$		

x varie de 0,1 à 0,8, y de 2,2 à 3,6. B_2O_3 reste constant.

$0,3 \text{ K}_2\text{O}$	$0,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$y \text{ SiO}_2$	950°-1190°
$0,7 \text{ CaO}$	$0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	$z \text{ B}_2\text{O}_3$	

y varie de 3,5 à 3,95, z est lié par la relation $y + z = 4$.

$0,3 \text{ K}_2\text{O}$	$t \text{ Fe}_2\text{O}_3$	4 SiO_2	1150°-1190°
$0,7 \text{ CaO}$	$u \text{ Al}_2\text{O}_3$		

t varie de 0,2 à 0,05, u est lié par la relation $t + u = 0,5$.

$0,3 \text{ K}_2\text{O}$	$u \text{ Al}_2\text{O}_3, y \text{ SiO}_2$	1210°-1670°
$0,7 \text{ CaO}$		

u varie de 0,5 à 20 et y de 4 à 200

$\text{Al}_2\text{O}_3 y \text{ SiO}_2$	1690°-1850°
---	-------------

y varie de 10 à 2.

Ces exemples font voir que l'on a rencontré des difficultés réelles dans le choix des types des silicates destinés à former les pyromètres. Chacun des types n'a pu être employé que dans un intervalle et celui qui a fourni l'échelle la plus étendue (1210° - 1670°) est un silicate alumineux, calcaire et potassique. Dans ce dernier silicate nous avons vu tout à l'heure que lorsque la température s'élevait, les additions de silice et d'alumine ne se faisaient dans les mêmes rapports que dans le bas de l'échelle. A la partie supérieure de la série il fallait augmenter considérablement l'alumine et la silice; le lecteur n'a qu'à se reporter aux premiers exemples donnés pour s'en rendre compte.

Jusqu'ici nous n'avons signalé aucune idée théorique, nous nous sommes simplement bornés à signaler les faits acquis. On a cherché naturellement à déterminer la fusibilité en partant de la composition chimique. Bischof, un des premiers à proposer une formule devant permettre d'évaluer le degré réfractaire des argiles quand on en connaît la composition chimique.

Avant de donner cette formule, nous allons exposer les idées qui ont amené Bischof à établir sa formule.

« Le degré réfractaire d'une argile dépend de la quantité d'oxydes jouant le rôle de fondants et de son rapport à l'alumine et à la silice.

Les corps qui agissent comme fondants se comportent suivant la grandeur de leur molécule; ainsi, 56 de chaux ont la même action que 62 de soude.

Ces mêmes corps déterminent la formation de flux plus facilement en présence de grandes quantités de silice que vis-à-vis de grandes quantités d'alumine.

Le facteur important est le rapport de la silice et de l'alumine; les argiles sont, en général, d'autant plus réfractaires qu'elles sont plus alumineuses.

Quand l'alumine est en faible quantité, celle-ci joue le rôle d'un fondant. »

La formule originale de Bischof a subi des transformations et la manière de l'interpréter n'est pas la même dans tous les auteurs. Bischof dans son traité ⁽¹⁾ indique de transformer les chiffres trouvés dans l'analyse en quantités moléculaires. Il appelle a , b et c les quantités qui représentent l'alumine, la silice et les oxydes désignés sous le nom de fondant (*Flussmittel*). Nous conserverons, faute de mieux, cette désignation dans toute cette exposition et ce mot désignera l'ensemble des oxydes capables d'amener de la fusibilité dans le silicate.

Ecrivons alors $\frac{a}{c} = A$, $\frac{b}{a} = B$; le rapport $\frac{A}{B}$ sera ce qu'il désigne sous le nom de quotient

(1) *Die feuerfesten Thone*, Leipzig, QUANDT et HANDEL, 1895, p. 67.

réfractaire (*Feuerfestigkeitsquotient*). On rencontre parfois aussi le mot de quotient de fusibilité (*Schmelzbarkeitsquotient*) employé pour désigner la même quantité. Il est plus simple de conserver la première appellation, car la valeur de $\frac{A}{B}$ croît avec le degré réfractaire, tandis que fusibilité varie en sens inverse de ce rapport ; on se trouve obligé avec le quotient de fusibilité de faire des comparaisons moins commodément que précédemment, puisque la fusibilité décroît quand le rapport croît et réciproquement.

Voici comment Bischof fait le calcul du quotient réfractaire Q. R.
Prenons comme exemple une argile dont voici la composition :

SiO ₂	45,68	24,36
Al ₂ O ₃	38,54	17,96
Fe ₂ O ₃	0,90	0,18
CaO	0,08	0,02
MgO	0,38	0,15
K ₂ O	0,66	0,11
Perte au rouge	13,00	
	99,24	

En divisant tous ces nombres par les poids des molécules correspondantes, nous avons les chiffres indiqués dans la seconde colonne.

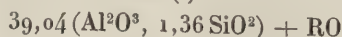
La somme des oxydes formant le fondant est 0,46.

Nous avons alors :

$$\frac{a}{c} = \frac{17,96}{0,46} = 39,04 = A$$

$$\frac{b}{a} = \frac{24,36}{17,96} = 1,36 = B$$

On peut écrire aussi l'argile sous cette forme (1) :



d'où l'on tire immédiatement

$$Q. R = \frac{39,04}{1,36} = 28,71.$$

Seger avait d'abord proposé une modification de la formule originale ; il ajoutait un terme correctif :

$$Q. R = \frac{a^2}{bc} + \frac{a}{c}.$$

Plus tard, dans un autre travail (2), Seger a critiqué fortement la formule de Bischof. Pour lui, on doit adopter la forme suivante :

$$Q. R = x(a + b) + y \frac{b}{a}.$$

Dans cette nouvelle formule, a et b désignent les rapports de l'alumine et de la silice au fondant pris comme unité, x est un coefficient qui représente l'influence qu'exerceront le nombre et la nature des composants du fondant, et y est un second coefficient destiné à donner une valeur plus exacte à l'influence de l'alumine. Seger fait remarquer, du reste, que les travaux exécutés jusqu'au moment où il y a publié ses recherches, ne lui permettent pas de se prononcer sur les valeurs à attribuer à x et y .

Dans les conclusions du mémoire, l'auteur fait remarquer que le degré réfractaire d'une argile ne peut être représenté par un nombre qu'à la seule condition, que tous les composants soient unis chimiquement dans une seule et unique combinaison. Un nombre déduit d'analyses chimiques ne peut que donner une idée de la manière de se comporter pour ce qui concerne les limites extrêmes de température, mais il n'indique rien pour les températures où se produit seulement un suintement. Le calcul proposé par Bischof ne donne pas tout ce que l'on peut obtenir par des recherches.

Dans son traité de la fabrication des briques (3), Dummier a adopté la valeur triple obtenue en multipliant par 3 l'expression précédente. Pour les exigences de la pratique, il s'est contenté des

(1) On rapporte la composition à une molécule RO de fondant.

(2) Ueber die Einfluss der näheren Bestandtheile des Thones auf die Schmelzbarkeit, Thonindustrie Zeitung, 1877, 272.

(3) Handbuch der Ziegelfabrikation, 78 et 89.

84 SUR LA FUSIBILITÉ DES SILICATES ET BORATES UTILISÉS EN CÉRAMIQUE

nombre de l'analyse, sans transformation en valeur moléculaire. Prenons comme exemple une argile telle que la suivante :

Silice	55,94
Alumine	30,99
Oxyde de fer	2,65
Magnésie	0,61
Alcalis	0,97
Perte au rouge	9,51

On a $a = 30,99$ $b = 55,94$ $c = 2,65 + 0,61 + 0,97 = 3,63$

d'où $R = 3 \frac{30,99}{55,94 \times 3,63}$

En effectuant les calculs on trouve, en chiffres ronds, $R = 14$. On voit par ce qui précède que l'on est exposé, suivant les auteurs, à trouver des résultats qui nécessitent un examen préalable de la manière dont le calcul a été conduit.

La formule de Bischof n'a guère été appliquée en France, et c'est surtout en Allemagne qu'elle a été acceptée. Elle prête le flanc à de sérieuses critiques et les diverses transformations que l'on a proposées montrent que son adoption ne peut se faire sans de nombreuses contestations pratiques.

Malgré ces conclusions restrictives, de nouvelles tentatives ont été faites dans cette voie. Tout récemment a été publiée une étude où le quotient réfractaire a été mis en question et où son calcul a été proposé en partant d'autres considérations. Nous ne reproduirons pas ce travail dans son entier, nous nous bornerons à extraire du mémoire de MM. Kochs et Seyfert (1) les parties qui nous ont semblé les plus intéressantes pour la question que nous traitons.

Pendant longtemps un émail a été une matière sur laquelle les chimistes n'ont pu se faire une idée que difficilement, même lorsqu'ils ont eu à leur disposition une analyse détaillée.

La composition centésimale d'un semblable silicate, fondu puis solidifié, ne donne aucun renseignement sur sa structure ; autrement dit, on ne peut déduire des chiffres de l'analyse aucune conclusion sur la manière dont sont associés les composés, probablement nombreux, qui forment l'émail. Le chimiste, lorsqu'il désire améliorer un émail ne répondant pas aux conditions exigées, n'a comme ressource que d'essayer par tâtonnements successifs, de nouvelles compositions. Les auteurs ajoutent à ces remarques, que les documents que l'on possède pour constituer les émaux se composent de recettes manquant d'observations critiques.

Nous devons pourtant faire observer que les travaux récents sur les couvertes ont, sans apporter un jour définitif dans la question, amené des observations très intéressantes dont on peut certainement tirer parti (2).

MM. Kochs et Seyfert ont pensé que l'étude de la fusibilité des compositions employées comme couvertes et glaçures présentait un intérêt de premier ordre, aussi ont-ils fait porter leur travail sur ce point spécial. Nous avons donc jugé utile de donner, avant d'entrer plus au cœur de la question, quelques renseignements sur ce qui avait été fait de plus marquant dans cette voie. Ces expérimentateurs, d'après les vues de Richter et de Bischof, font remarquer le rôle que va jouer la teneur en alumine dans une argile : le degré réfractaire est lié à la quantité d'alumine contenue dans la masse. Dans des mélanges qui ne sont nullement aussi réfractaires, mais plus ou moins fusibles, on retrouve cette influence de l'alumine. Si l'on prend, par exemple, un verre fusible et si on l'additionne d'alumine, on constate qu'il devient plus pâteux ou plus dur aussitôt qu'il a dissous ce corps et qu'il est entré en combinaison avec lui. Il y a donc lieu de rechercher les modifications du quotient réfractaire sur des corps semblables.

Le calcul de ce quotient, comme Bischof l'a fait pour les argiles qu'il a appelées normales, n'est plus aussi simple maintenant, car quand il s'agit d'une argile on se trouve en présence d'un corps possédant une formule de constitution. En comparant les rapports que présentent les quantités d'oxygène, contenu dans les oxydes basiques d'une part et les anhydrides d'autre part, on a pu parfois tirer des conclusions sur la fusibilité des scories dans la métallurgie. Lorsque l'on est en présence d'un émail il est bien difficile d'attribuer une formule de constitution chimique. On a cependant proposé des formules pour les différents verres et leur emploi a permis d'expliquer et de prévoir leurs propriétés. Ici les difficultés, pour attribuer une formule aux composés que nous avons en vue, et tirer de ces formules une explication des faits, sont restées insurmontables.

Pour le calcul du quotient réfractaire on a dû adopter une autre manière de voir puisque, comme nous venons de le dire, on se trouvait dans l'incertitude au point de vue de la structure

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, XXIX, 270.

(2) On pourra consulter avec fruit sur cette question les travaux dont nous avons entretenu les lecteurs du *Moniteur*, 1898, p. 385 ; 1899, p. 5.

chimique. Dans ce but on a changé le calcul du rapport de l'alumine aux oxydes fondants et du rapport de la silice et de l'alumine, rapport qui se déterminait par l'emploi des nombres trouvés dans l'analyse ; on a divisé ces nombres par les poids moléculaires correspondants, c'est-à-dire que l'on a opéré comme dans l'exemple emprunté au traité de Bischof. Les composants n'ont pas été groupés en sels de manière à représenter une formule chimique. Ainsi, pour le rapport relatif aux oxydes fondants on a dit : à une molécule de fondants correspond un certain nombre N de molécules d'alumine. De même on a opéré pour la silice. En divisant maintenant le nombre qui exprime le rapport relatif aux oxydes fondants par le nombre obtenu en comparant les quantités moléculaires d'alumine et de silice, on a obtenu un quotient (quotient réfractaire).

On a recours assez souvent pour la détermination technique des températures élevées, aux montres fusibles, connues aussi sous le nom de cônes de Seger. Le n° 1 est obtenu en mélangeant du quartz, du marbre, du feldspath et de l'oxyde de fer de manière à donner un mélange moléculaire suivant : $0,3 \text{ K}_2\text{O}$, $0,7 \text{ CaO}$, $0,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 4 SiO_2 . Au-dessous de cette montre 1 se trouve des n°s plus fusibles (01 à 010) dans lesquels de l'anhydride borique remplace de la silice moléculairement depuis une demi-molécule jusqu'à 0,05 molécule. Dans les numéros supérieurs, de 2 à 34, on remplace d'abord l'oxyde de fer par de l'alumine, puis on augmente d'abord l'alumine et la silice, et à la fin de la série l'alumine seule, après avoir éliminé la chaux et la potasse.

En reproduisant le tableau formé par les auteurs nous allons constater des discordances du quotient avec le point de fusibilité des montres.

Numéros des montres	Teneur en alumine	Température de fusion	Quotient de fusibilité
010-07	8,16-8,19	960-1 097	0,0152-0,0161
06	8,20	1 036	0,0163
05	8,19	1 055	0,0164
04	8,22	1 074	0,0172
03	8,23	1 093	0,0174
02	8,25	1 112	0,0177
01	8,26	1 131	0,0182
1	8,27	1 150	0,0187
2	11,20	1 179	0,0359
3	12,70	1 208	0,0477
4	14,23	1 237	0,0625
5	12,11	1 266	0,0493
6	12,52	1 295	0,0601
7-23	12,77-14,28	13,23- $t > 1 700$	0,070-0,539
24	14,30		0,610
25	14,32		0,665
26	14,34		0,703
27	14,46		2,024
28	14,20		1,707
29	17,11		2,572
30-35	21,54-44,69		0,877-7,765

On voit de suite que le quotient de fusibilité ne présente pas une ascension régulière. Au numéro 4 se constate déjà une irrégularité, cette montre est la première de celles qui ne renferment plus d'oxyde de fer et la teneur en alumine doit s'élever, mais dans la montre suivante, la montre 5, cette teneur baisse. En effet, dans la montre 5 l'élévation du point de fusion est due à l'élévation de la silice. Ces deux montres ont pour formules :

$(0,3 \text{ K}_2\text{O}, 0,7 \text{ CaO}, 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3, 4 \text{ SiO}_2)$ et $(0,3 \text{ K}_2\text{O}, 0,7 \text{ CaO}, 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3, 5 \text{ SiO}_2)$.

A partir de 6 l'ascension de la teneur en alumine recommence, car chaque montre diffère de la précédente de $x \text{ Al}_2\text{O}_3, 10x \text{ SiO}_2$ jusqu'au numéro 27. Là encore on trouve un quotient anormal (que l'on peut même qualifier d'extraordinairement élevé) de la valeur 0,703 on passe à 2,024 pour retomber à la montre suivante à 1,702. L'hypothèse de Bischof nous amènerait à conclure que la montre 27 doit fondre beaucoup plus haut que la montre 28, par l'examen des seuls quotients de fusibilité, et pourtant le facteur important, la teneur en alumine, n'a subi que des variations faibles 14,34, puis 14,46 et 14,20. Nous avons indiqué au début de cet article la composition des montres 27 et 28 ; il est donc facile de voir que la perturbation est due au changement de composition.

Le rapport des fondants à l'alumine est de 0,18 à 0,24 au début, depuis la montre 0,10 jusqu'à la montre 0,01. Depuis le n° 1 jusqu'au n° 26 le rapport varie de 0,25 à 7. A la montre 26 l'ascension est excessivement brusque puisque l'on trouve pour le rapport la valeur 20,8. Du n° 28 au n° 34 le rapport disparaît, puisque les oxydes fondants n'existent plus.

En bas de la série de la silice et des oxydes fondants ne se déplace que dans d'étroites limites ; pour une molécule d'oxydes fusibles on trouve de 2,06 à 3,16 SiO_2 . A partir de la montre 1 il

s'élève rapidement de 3,3 jusqu'à 70,3 pour la montre 26. Au n° 27 le nombre des molécules de silice a considérablement augmenté (202,4 !)

Si nous considérons maintenant le rapport de l'alumine à la silice, nous trouvons dans les montres les plus fusibles (0,10 à 0,1) qu'il varie de 11,66 à 13,17. Pour la montre 1 le rapport est 13,3, puis il diminue jusqu'à 8 dans la série 2, 3 et 4. A partir de 5 il se relève à 10 et reste le même jusqu'à 28. Il s'abaisse ensuite à partir de 29 jusqu'à la fin.

Bischof a admis dans sa classification d'argiles en argiles normales que l'on doit trouver pour une molécule de fondants : 1° de 10,06 à 47,2, molécules de SiO_2 ; 2° de 4,38 à 23 molécules d' Al_2O_3 . Enfin pour le rapport de l'alumine à la silice il a admis que pour une molécule d'alumine on devait avoir de 2 à 3,5 SiO_2 .

Si l'on examine alors simultanément les montres de Seger et les 7 classes d'argiles normales de Bischof on trouve que les argiles et les montres se correspondent de la manière suivante :

Nos des montres	Quotient réfractaire	Argiles	Quotient réfractaire	Nos des montres	Quotient réfractaire	Argiles	Quotient réfractaire
26	0,703	VII	1,355	31	2,972	—	—
27	2,024	—	—	32	4,381	IV	3,064
28	1,707	VI	1,601	33	5,684	III	3,641
29	2,572	—	—	34	6,943	—	—
30	2,877	V	1,908	35	7,765	II	7,765

« Ici il faut remarquer que le calcul des quotients se fait dans les argiles d'après une analyse, tandis que dans les montres il s'effectue d'après une formule chimique. La fusibilité ne peut plus être évaluée rigoureusement à partir du n° 21, on a accordé à cette dernière montre une température de fusion de 1700°, d'un autre côté pourtant on a fait remarquer que cette température pourrait être abaissée de 170 à 190°. Il n'y a personne qui puisse exiger, du reste, une concordance absolue entre les montres et les argiles, par conséquent il en sera de même au sujet de l'accord des quotients de fusibilité.

A côté de l'étude des quotients relatifs aux pyroscopes de Seger les auteurs ont calculé aussi des quotients de fusibilité concernant d'autres matières telles que :

Scories de haut fourneaux	0,008
Scories de cuivre	0,003
Scories Thomas	0,002
Scories de plomb	0,002
Glaçures de potiers	0,007
Glaçures de carreaux de poêles	0,003
Verre d'Iéna (sans alcalis)	0 0027
Verre pressé	0,0002
Verre de Bohême	0,00004
Verre de Bohême	0,00002
Verre tendre	0,00001

On voit que, malgré leur petitesse, ces nombres présentent encore entre eux des différences. En ce qui concerne l'émail on a fait deux essais avec les compositions suivantes :

	I	II
SiO_2	48,05	59,35
K_2O	5,20	8,68
Na_2O	16,22	12,80
Al_2O_3	14,91	9,20
Fe_2O_3	0,67	0,62
CaO	1,00	4,29
MgO	0,24	0,20
SnO_2	7,85	2,43
CoO	0,11	0,23
SO_3	0,04	0,28
B_2O_3	0,62	0,24
Fl.	5,09	0,20
CuO	—	0,43
Pour 1 molécule de fondants	0,22 mol. Al_2O_3	0,21 mol. Al_2O_3
Pour 1 molécule de fondants	1,19 mol. SiO_2	2,27 mol. SiO_2
Pour une molécule de Al_2O_3	5,35 mol. SiO_2	10,80 mol. SiO_2

Le quotient réfractaire a pour valeurs respectives 0,039 et 0,019.

Ces deux échantillons avaient été envoyés et désignés comme inemployables sans qu'aucun renseignement plus détaillé ait été donné. Les expérimentateurs attribuerent l'insuffisance de la

matière à l'emploi à une fusibilité non appropriée et supposèrent que ces émaux étaient trop ou trop peu fusibles.

Ce que l'on a désigné ici par émail est un émail de tôlerie, il est destiné à être appliqué sur de la vaisselle. Ce genre d'émail doit avoir une dilatation capable de s'accorder avec celle du support, aussi a-t-on été amené à lui ajouter des éléments dont le rôle principal est d'augmenter la dilatation de l'émail de manière à la rapprocher de celle du métal.

Pour constituer ces émaux on a eu recours à diverses compositions.

a) D'après d'anciennes recettes on a employé de la céruse pour introduire le plomb. La masse obtenue était à moitié fondue, pâteuse et renfermant 6,6 d'alumine. Le quotient de fusibilité

$$Q.R = 0,0340$$

b) On introduit du feldspath et du borax, mais pas de plomb et d'étain. La masse est comme la précédente.

$$Al_2O_3 \% = 10,7 - 13,1, \quad Q.R = 0,0565 - 0,0901,$$

c) Pour recouvrir le fer on a employé des émaux comparables au précédent type, mais de composition un peu différente.

$$Al_2O_3 \% = 15 \quad Q.R = 0,1178$$

On prend comme matières premières du borax, du fluorure de calcium et de l'argile. La teneur en alumine est douteuse par suite de l'addition d'argile. Elle est d'au moins 5,5 % et le quotient devient alors 0,0189.

e) Plus récemment on a composé des émaux de ce genre avec du feldspath, du borax, du quartz et du spath fluor, sans introduction d'argile, de plomb ou d'étain.

$$Al_2O_3 \% = 5 \quad Q.R = 0,008.$$

f) Pour recouvrir ces émaux on se sert d'une deuxième glaçure qui est combinée de telle sorte qu'elle recouvre l'émail d'un verre complètement fondu donnant du brillant à la pièce. Les glaçures de ce type sont peu alumineuses, 4 % environ et ont un quotient moyen de 0,0047.

Le plus souvent ces couvertes sont obtenues en partant de quartz, borax, oxyde d'étain, céruse, soude, salpêtre et carbonate de magnésie. On a eu aussi recours à la cryolithe. La teneur en silice est faible et l'alumine se comporte, autant que possible, comme aluminate (?).

g) On peut aussi n'employer qu'une composition appliquée en une seule fois. Ces compositions renferment de 6 à 7 % d'alumine et ont un quotient de fusibilité variant de 0,015 à 0,019.

Ces exemples donnés, nous ferons remarquer que l'emploi est lié à un grand nombre de circonstances. La manière d'émailler, la cuisson, la nature du métal influent sur le succès de l'opération et doivent être prises en considération. Nous voulons simplement nous borner à l'étude de la question de fusibilité.

Nous avons reproduit ces diverses considérations des auteurs, parce qu'elles montrent les résultats que donnent le calcul du quotient réfractaire quand on applique les formules à des corps variés. Nous allons voir maintenant les conclusions pratiques qu'ils ont tirées de leurs observations. D'après eux, voici des formules dont l'usage peut conduire à une rapide solution des problèmes concernant la fusibilité.

Nous appellerons :

q le quotient réfractaire.

K la teneur en silice.

T la teneur en alumine.

A, B, C, ... N la teneur en matières jouant le rôle de fondants.

M_a, M_b, M_c, ... M_n sont les poids moléculaires correspondants.

Pour abréger, la lettre F désignera l'expression :

$$\left(F = \frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots + \frac{N}{M_n} \right)$$

$$q = \frac{\frac{T}{102}}{\frac{\left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots + \frac{N}{M_n} \right)}{\frac{60}{K}} \cdot \frac{T}{102}}$$

$$\text{Ce qui se réduit à } q = \frac{T^2}{173,4 \cdot FK}.$$

Si maintenant on désire amener un silicate à une fusibilité déterminée par une valeur de q , on pourra déterminer la quantité x d'alumine à ajouter par la formule

$$x = \pm \sqrt{173,4 \, q \cdot F \cdot K - T}.$$

Le même problème peut se poser dans un autre sens et l'on peut se proposer d'ajouter de la silice pour modifier la fusibilité

$$y = \frac{T^2}{173,4 \, q \cdot F} - K.$$

Quand on a besoin de connaître simultanément les valeurs de x et y pour une valeur déterminée de q , on peut conduire le calcul ainsi et écrire :

$$q = \frac{(T + x)^2}{173,4 (K + y) \cdot F}.$$

La seconde équation nécessaire s'obtiendra en écrivant la proportion

$$\frac{\frac{T + x}{102}}{\frac{K + y}{60}} = \frac{1}{v}$$

v représentant le rapport de l'alumine et de la silice.
On a alors

$$y = \frac{V(T + x)}{1,7} - K$$

d'où l'on tire :

$$\begin{aligned} x &= 102 \cdot q \cdot v (F - T) \\ y &= 60 \cdot q \cdot v^2 (F - K) \end{aligned}$$

Dans la pratique il est bien entendu que l'on n'aura pas recours à de l'alumine pure mais à des matériaux alumineux. On peut se proposer de chercher combien il faut prendre d'une matière de ce genre pour obtenir un produit ayant un quotient q donné. Affectons de l'indice 1 les lettres se rapportant à la matière examinée et gardons la même écriture pour l'émail à modifier, nous aurons alors une équation de la forme :

$$q = \frac{(T + T_1)x^2}{173,4 (K + Kx) (F + F_1x)}.$$

Il peut arriver aussi que l'on veuille introduire dans un silicate de composition connue une quantité connue de fondants pour arriver à une fusibilité déterminée. Si z est la quantité de fondant cherchée qui correspond à un poids moléculaire Mz , on a :

$$q = \frac{T^2}{173,4 \left(F + \frac{z}{Mz} \right) \cdot K}$$

$$\text{d'où l'on tire } z = m_z \left(\frac{T^2}{173,4 \, q K} - F \right).$$

En résumé ce que Seger a dit contre la formule de Bischof pourrait être répété ici. Il y a aussi un autre point qui semble avoir été négligé dans toutes ces discussions, c'est l'influence de l'état physique de la matière ; il est peu probable qu'une argile comprimée comme un Schieferthon ou schiste argileux de même composition qu'une autre argile ait la même fusibilité que cette argile.

On peut voir, par ce qui précède, que les efforts faits jusqu'ici n'ont pas apporté des résultats bien nets.

La question demande encore des recherches, mais nous avons pensé qu'il était intéressant de faire connaître les considérations auxquelles le sujet a donné lieu, croyant que ce côté de la question était peu connu en France.

APPLICATION DE LA MÉTHODE MANGANIMÉTRIQUE MODIFIÉE AU DOSAGE DES GLYCÉRINES INDUSTRIELLES ET COMMERCIALES

Par M. J. Gailhat.

Nous avons récemment apporté à la méthode manganimétrique une modification ⁽¹⁾ que nous avons appliquée au dosage de la glycérine soit dans les produits plus ou moins raffinés qui constituent les glycérines industrielles ou commerciales, soit dans les résidus industriels d'où l'on retire ces dernières.

Les méthodes déjà proposées dans le même but sont nombreuses et en faisant connaître les résultats de nos recherches à ce sujet, nous sommes persuadé que ces méthodes n'offrent pas jusqu'à toutes les garanties de précision désirables même pour les essais commerciaux.

Sans entrer dans les détails, quelques observations préalables sur les principaux procédés parus jusqu'à ce jour ⁽²⁾ ne seront pas ici inutiles.

On peut les classer de la façon suivante :

- A) Méthode par extraction directe.
- B) Méthodes par éthérification.
- C) Méthodes par oxydation.

Méthode par extraction directe. — Cette méthode, à laquelle la plupart des traités classiques semblent donner la préférence, consiste à séparer la glycérine des impuretés qui l'accompagnent au moyen d'un mélange d'éther et d'alcool que l'on suppose ne dissoudre que la glycérine à l'exclusion de toutes les substances étrangères. La solution obtenue est filtrée, puis concentrée jusqu'à poids constant soit au bain-marie, soit dans le vide au dessus d'acide sulfurique concentré. Le résidu est alors pesé.

On calcine ensuite et l'on retranche le poids des cendres du poids total obtenu précédemment, la différence est considérée comme représentant la glycérine pure contenue dans la prise d'essai.

Causes d'erreur :

1° Le mélange alcool-éther dissout, dans les mêmes conditions que la glycérine, des substances fixes qui disparaissent par calcination.

2° La glycérine n'est pas absolument fixe à 110° ⁽³⁾.

3° Dans le vide, elle ne perd jamais toute son eau d'hydratation et en garde au moins 1,52 % ⁽⁴⁾.

Le résultat sera donc également erroné.

Méthodes par éthérification. — Il en existe deux :

I. — La première, due à Champion et Pellet, que nous ne ferons que signaler, s'appuie sur la transformation de la glycérine en nitroglycérine et la pesée de cette dernière après lavage et dessiccation.

Outre le danger couru par l'opérateur, les rendements sont loin d'être constants; de plus, les pertes par dissolution ou entraînement, lors des lavages de la nitroglycérine, peuvent n'être pas négligeables.

II. — La deuxième de ces méthodes par éthérification, la méthode à l'acétine de Benedikt et Cauter ⁽⁵⁾, est basée sur l'action de l'anhydride acétique sur la glycérine à l'ébullition et la production de triacétine dans ces conditions.

La réaction achevée, on dissout l'éther formé dans l'eau chaude; l'excès d'anhydride passe ainsi à l'état d'acide que l'on neutralise très exactement au moyen d'une solution alcaline caustique.

On saponifie ensuite la triacétine avec un excès connu de liqueur alcaline titrée; il ne reste plus alors qu'à déterminer la portion de cet alcali restée libre et, par différence, on obtient celle qui correspond à la glycérine éthérifiée, d'où l'on déduit cette glycérine elle-même.

Cette méthode, si élégante en théorie, devient pratiquement d'une exécution très difficile; outre qu'elle oblige à opérer sur des matières aussi peu hydratées que possible, elle est sujette à des causes d'erreur appréciables :

(1) Bull. Soc. chim., 1901, t. XXV, p. 395.

(2) Pour de plus amples renseignements, on consultera avec fruit :

HEHNER. — (Journ. of the Soc. of chem. Ind., janvier 1889 et Mon. Sc., 1889, p. 429).

MOUTONNET. — (11^e Congr. Intern. chim. Appl., C. R., t. III, p. 185, 234).

(3) HEHNER. — Loco citato.

(4) STRUVE. — (The Analyst., 1900, p. 214).

(5) (Zeits. für ang. Chem., 1888, p. 460 et Mon. sc., 1889, p. 21).

1° On admet que l'éthérification est complète après une heure et demie d'ébullition avec réfrigérant à reflux ; or, rien n'indique le moment où le but est réellement atteint : cette première phase de l'opération, phase fondamentale, n'a de critérium possible que si l'on connaît à l'avance la richesse du produit analysé.

2° L'éther formé est dissout dans l'eau chaude, opération bien difficile à effectuer ; et encore n'est-on pas certain de n'avoir pas saponifié une partie, si faible soit-elle, de l'éther lui-même.

3° On neutralise l'excès d'acide par un alcali caustique : autre cause beaucoup plus importante de saponification.

4° Enfin on agit directement sur les produits bruts et l'on ne tient pas compte des impuretés aldéhydiques ou autres, de l'acroléine notamment, sur lesquelles agissent les anhydrides d'acides.

Toutes ces considérations sont de nature à montrer que les chimistes ont pu émettre des opinions différentes sur la valeur de ce procédé : tandis que *Hehner* ⁽¹⁾, *Leukowitsch* ⁽²⁾, le trouvent excellent, d'autres comme *Filsinger* ⁽³⁾ soutiennent au contraire qu'il ne leur a fourni que des résultats discordants.

Méthodes par oxydation. — Ces méthodes, les plus nombreuses, peuvent être subdivisées en deux classes principales :

1° Celles dans lesquelles l'oxydation est incomplète.

2° Celles, au contraire, dans lesquelles l'oxydation est entière.

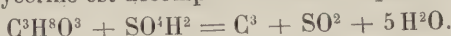
A) Parmi les premières on trouve :

I. — La méthode de *Benedikt* et *Zsigmondy* ⁽⁴⁾ dans laquelle la glycérine est oxydée par le MnO^4K alcalin et transformée en acide oxalique que l'on sépare ultérieurement sous forme d'oxalate de chaux.

Malheureusement, le nombre de substances capables de donner de l'acide oxalique dans ces conditions est beaucoup trop considérable pour que l'on puisse accorder la moindre confiance à ce procédé sauf dans le cas des solutions de glycérine absolument pure.

II. — La méthode de *Laborde* ⁽⁵⁾, appliquée par son auteur au dosage de la glycérine dans les liquides fermentés. Ce procédé exige l'extraction préalable de la glycérine au moyen du mélange d'éther et d'alcool, puis son oxydation partielle par de l'acide sulfurique étendu du tiers de son volume d'eau environ, et à une température ne dépassant pas 200°C.

Dans ces conditions, la glycérine est décomposée suivant l'équation :



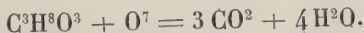
Ici c'est le charbon qui est d'abord repris à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée, décanté ensuite sur filtre et lavé. Le filtre est alors percé et, au moyen d'un jet de pissette, on fait passer le charbon dans une capsule de platine ; on neutralise avec quelques centimètres cubes d' AzH^3 , on évapore à l'étuve à 110° et enfin on achève sur la flamme d'un bec de gaz à une température voisine du rouge pour chasser les sels ammoniacaux.

Il ne reste plus alors qu'à peser le charbon obtenu, s'il ne s'est pas enflammé, malgré toutes les précautions, ce qui arrive trop souvent au moins en des mains peu exercées.

Du reste, même quand l'expérience paraît bien conduite, la précision de la méthode laisse encore à désirer ⁽⁶⁾.

B) Dans les méthodes par oxydation complète, le mélange oxydant est formé tantôt de MnO^4K , tantôt de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ en solutions fortement sulfuriques.

On admet qu'à la température de l'ébullition ou à une température voisine (quelques opérateurs portant simplement le mélange au bain-marie), la glycérine est intégralement transformée en CO^2 et H^2O d'après l'équation :



Les principales de ces méthodes qui toutes ont subi des modifications de détail sont :

I. — Celle de *Planchon* ⁽⁷⁾ qui utilise le MnO^4K et pèse le gaz carbonique dégagé après dessiccation et absorption dans des tubes à potasse et chaux sodée suivant les prescriptions ordinaires de l'analyse organique.

II. — Celle de *Cros* et *Brevau*, ou de *Gaulter* ⁽⁸⁾ qui opèrent de même, mais en employant le $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ comme oxydant.

(1) *HEHNER.* — *Loco citato.*

(2) *LEUKOWITSCH.* — (*Zeits. für ang. Chem.*, 1889, p. 574).

(3) *FILSINGER.* — (*Zeits. für ang. Chem.*, 1889, p. 3).

(4) *BENEDIKT et ZSIGMONDY.* — (*Zeits. für ang. Chem.*, 1888, p. 460).

(5) *LABORDE.* — (*Ann. Chim. Anal.*, 1899, p. 76 et 110).

(6) *LEUKOWITSCH.* — (*The Analyst.*, 1901, p. 35).

(7) *PLANCHON.* — (*C. R.*, 1888, t. CVII, p. 246).

(8) *GAULTER.* — (*Zeits. anal. chem.*, 1895, p. 421).

III. — Enfin la méthode de *Hehner* ⁽¹⁾ ; cette dernière méthode paraît bénéficier actuellement de la plus grande confiance des chimistes industriels. Ici on opère chromométriquement avec un excès de liqueur titrée de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{2-}\text{K}^+$ dont on détermine la richesse au moyen d'une solution type de sulfate ferroso-ammoniacal : le terme de la réaction est décelé par la couleur bleue que donne une goutte du mélange déposée sur des fragments de ferri-cyanure de potassium placés eux-mêmes dans des capsules de porcelaine.

Après l'oxydation d'une quantité donnée de solution glycérique, on titre de même l'excès d'oxygène disponible dans la liqueur oxydante et, de la différence, on déduit la dose de glycérine cherchée.

Comme les deux précédentes, cette méthode admet, nous l'avons vu, que l'oxydation est entière à la température du bain-marie, suivant *Hehner*.

Nous nous sommes assuré que le fait est inexact et nous montrerons, lors de l'étude de notre procédé, qu'il est indispensable de maintenir l'ébullition pendant au moins vingt ou vingt-cinq minutes en ayant soin de condenser, au moyen d'un réfrigérant à reflux, les vapeurs réductrices constituées surtout de formol et d'acide formique, qui prennent *toujours* naissance dans les premiers moments de la réaction et qui seraient en partie perdues sans cette précaution.

Bien d'autres procédés, basés sur des principes divers, ont encore été indiqués ; nous ne nous en occuperons pas ici et passerons immédiatement à l'étude de notre méthode qui repose aussi sur l'oxydation complète, dans des conditions bien déterminées, des solutions de glycérine par un mélange manganoso-manganique obtenu comme nous l'avons établi ⁽²⁾.

Nous diviserons notre travail en deux parties principales :

La première aura trait au dosage des solutions de glycérine pure.

La seconde étudiera l'application de ce procédé au cas plus général des glycérines brutes et des lessives plus ou moins souillées d'impuretés.

I. — DOSAGE DES SOLUTIONS DE GLYCÉRINE PURE

Préparation des solutions de glycérine pure. — Les glycérines que l'on trouve dans le commerce sous le nom de glycérine officinale ou même de glycérine chimiquement pure, contiennent encore, le plus souvent, quelques impuretés qu'il est fort difficile de leur enlever totalement. Ce sont surtout des acides gras entraînés par la vapeur lors de la distillation dans le vide, opération pour laquelle il est indispensable d'aciduler les glycérines brutes si elles ne le sont déjà suffisamment. Sans cette précaution, on n'éviterait pas les mousses et projections qui souilleraient très fortement le produit distillé et pourraient même forcer à arrêter complètement l'opération. On y trouve également des traces de sels minéraux provenant en partie des projections dont nous venons de parler, mais surtout, pour les glycérines bien distillées, du noir de cyanure qui a servi à les décolorer.

On peut bien, il est vrai, par une distillation nouvelle, les débarrasser de la presque totalité des sels minéraux, mais il est impossible, par ce moyen, de les priver des dernières traces d'acides gras volatils que l'on retrouve toujours dans les glycérines distillées. (On trouve facilement des glycérines distillées contenant jusqu'à 0,2 et même 0,3 % d'acidité volatile exprimée en SO_4H^+).

Or, en admettant que l'on puisse obtenir une solution de glycérine chimiquement pure, les travaux récents de *Struve* ⁽³⁾ nous montrent comme fort problématique la possibilité d'effectuer une pesée rigoureusement exacte de glycérine anhydre.

Struve a établi notamment :

1° Que la glycérine hydratée n'abandonne qu'avec une difficulté extrême toute son eau d'hydratation et que, même après avoir été longtemps soumise à l'action du vide, elle garde au moins 1,52 % d'eau ;

2° Que la glycérine ainsi concentrée est très hygroscopique et reprend dans l'air jusqu'à 17,46 % d'humidité.

Tous ces faits rendent trop contestables, pour les prises d'essai, les pesées directes de glycérine prétendue absolument pure. Aussi avons-nous essayé de tourner la difficulté en opérant différemment.

Nous avons pris de la glycérine distillée à la vapeur dans le vide provenant d'une opération bien conduite. Redistillé par nous-même, ce produit ne contenait plus que des traces d'acides gras. Nous l'avons alors lavé à l'éther par décantations successives de manière à entraîner ces matières grasses puis nous avons étendu de quatre volumes d'eau distillée ; la solution ainsi obtenue a été traitée au noir de cyanure, puis filtrée. (Le noir de cyanure avait été lui-même lavé à l'acide nitrique à trois reprises, épuisé ensuite par de l'eau distillée et enfin calciné au rouge).

(1) *HEHNER*. — *Loco citato*. — (2) *Loco citato*. — (3) *Loco citato*.

On a ensuite concentré au bain-marie étendu à nouveau de quatre volumes d'eau et reconcentré de même pour chasser, avec l'éther entraîné, les dernières traces d'acides gras.

Nous avons enfin arrêté la concentration lorsque la densité du produit correspondait à une richesse voisine de 80-82 % en glycérine pure.

Nous avions donc là une glycérine étendue que nous pouvions considérer comme très pure et qui ne risquait plus de s'hydrater lors des pesées.

Il restait à déterminer sa richesse réelle.

La densité prise à 15°C. était de :

1° 1,223
2° 1,2222
3° 1,2222

ce qui, d'après les tableaux de Lenz (1) correspond, à 82,6 % de glycérine.

Pour vérifier ce titre nous avons effectué deux analyses élémentaires du même produit qui nous ont donné les résultats suivants :

	I	II
Prise d'essai de la substance	0,5330 gr.	0,4068 gr.
CO ₂ recueilli	0,6262 »	0,4742 »
H ₂ O recueillie	0,4433 »	0,3381 »
CO ₂ qui aurait dû se dégager en admettant le titre déduit de la densité comme exact.	0,631 »	0,4816 »
H ₂ O qui se serait dégagée dans les mêmes conditions	0,4374 »	0,3338 »

On voit par là que la détermination de la densité à + 15°C. d'une glycérine donnée suffit bien à fixer son titre si l'on est certain de la pureté du produit.

On a le tableau suivant extrait des tables de Lenz donnant le titre des solutions aqueuses de glycérine d'après leur densité à 15°C.

C ³ H ⁸ O ³ %	Densité	C ³ H ⁸ O ³ %	Densité
70	1,1889	88	1,2372
75	1,2016	90	1,2425
78	1,2106	92	1,2478
80	1,2159	94	1,2531
82	1,2212	96	1,2584
84	1,2265	98	1,2637
86	1,2318	100	1,2691

Si l'on construit d'après les données de Lenz la courbe des densités correspondant aux titres entre 1,21 et 1,2691 pour la température de 15°, en prenant les titres comme abscisses et les densités comme ordonnées, on reconnaît qu'entre ces limites la courbe est une droite.

Le tableau de Lenz donne en effet pour la même différence de titres, la même différence de densités.

100	1,2691	92	1,2478	88	1,2372
92	1,2478	84	1,2265	80	1,2159
<u>8</u>	<u>0,0213</u>	<u>8</u>	<u>0,0213</u>	<u>8</u>	<u>0,0213</u>

Dont le rapport $\frac{8}{0,0213} = 100 \times 3,75$.

Entre 78 et 81,5 on a, d'après le tableau construit

81,5 1,2198		
78 1,2106		
3,5	0,0092	d'où $\frac{3,5}{0,0092} = 100 \times 3,80$

Entre les limites des titres 78 et 100, on peut donc prendre ce rapport égal à la valeur moyenne $100 \times 3,77$ d'où, pour un titre T de densité d, on aura

$$\frac{T - 78}{d - 1,2106} = 100 \times 3,77.$$

qui donnera le titre par la formule

$$(1) \quad T = 78 + 3,77 (100d - 121,06)$$

(1) LENTZ. — (Zeits. analyt. chem., t. XIX, p. 302).

Si l'on compare les nombres calculés par cette formule à ceux que l'on relève sur le graphique soigneusement tracé avec les chiffres de Lentz, on a

	Densité	Calculé	Trouvé
25° B ^e	1,2095	77,60	77,75
26° B ^e	1,2198	81,47	81,5
27° B ^e	1,2301	85,35	85,3
»	1,2318	85,99	86,0
28° B ^e	1,2407	89,35	89,3
29° B ^e	1,2515	93,42	93,4
30° B ^e	1,2624	96,58	97,56

La formule (1) conduira inversement à la densité que doit avoir une solution pour répondre à un titre donné supérieur à 78, on obtient ainsi

$$(2) \quad d = 1,2106 + 0,00265 (T - 78).$$

Exemple : pour $T = 90$, on a

Calculé	Tableau de Lentz
1,2424	1,2425

Les formules (1) et (2) dispensent donc d'avoir recours à des tables pour des titres variant de 78 à 100 à 15° de température.

La formule (1) donne la teneur pour % en glycérine pure pour les glycérines dont la densité se trouve comprise entre 1,21 et 1,2691.

C'est de la glycérine ainsi purifiée et titrée qui nous a servi dans tous les essais que nous mentionnerons comme se rapportant à de la glycérine pure.

Action du mélange mangano-manganique (1) *sur les solutions de glycérine pure.*

Quand on mélange :

50 centimètres cubes de $\text{MnO}^{\cdot}\text{K}$ en solution à 15 grammes par litre environ
25 » » de $\text{SO}^{\cdot}\text{Mn}$ à 15 %
25 » » de solution de glycérine à 6 grammes par litre environ
25 » » de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ pur et concentré

et que l'on chauffe avec précaution, on constate que la réaction commence bien avant la température de l'ébullition et se traduit par un dégagement gazeux d'autant plus vif que l'on approche davantage de cette température.

Mais si l'on a pris le soin de relier le ballon à un réfrigérant ordinaire pour condenser les vapeurs produites, on peut constater les faits suivants :

- 1° le distillat est légèrement acide
- 2° il réduit le nitrate d'argent acide
- 3° il réduit le réactif de Tollens (azotate d'argent sodico-ammoniacal)
- 4° il réduit le réactif de Nessler
- 5° il recolore la fuchsine bisulfitee
- 6° il donne enfin la réaction de Trillat caractéristique du formol.

Cinq gouttes de ce distillat prélevées cinq ou six minutes après le commencement de la distillation suffisent encore à colorer en rose intense 2 centimètres cubes du réactif à la fuchsine.

Il s'est donc dégagé des substances réductrices parmi lesquelles on trouve du formol et de l'acide formique (2).

Si maintenant nous reprenons l'expérience en reliant d'abord le ballon à un réfrigérant ascendant pendant au moins quinze minutes, comptées après le début de l'ébullition, et que nous distillons ensuite comme précédemment, nous aurons un distillat qui ne présentera plus aucune des réactions signalées plus haut.

Les faits signalés plus haut se reproduisent exactement quand on substitue le $\text{MnO}^{\cdot}\text{K}$ sans $\text{SO}^{\cdot}\text{Mn}$ ou même le $\text{Cr}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}\text{K}^2$ à notre mélange mangano-manganique.

Avec le dichromate, en particulier, soit que l'on ait augmenté la dose de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ jusqu'à 40 %, abandonné ou non au bain-marie, modifié enfin le mode opératoire en suivant les prescriptions de Hehner, ou celles de Richardson et Jaffé (3) on a toujours pu déceler surtout un dégagement d'aldéhyde.

(1) Nous rappelons que ce mélange est obtenu en ajoutant à des solutions titrées de caméléon un léger excès de $\text{SO}^{\cdot}\text{Mn}$ et acidulant à 10 ou 20 % de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$.

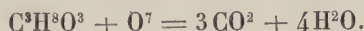
(2) Perdrix a aussi constaté la formation d'acide formique. (*Bull. Soc. chem.*, 1900, 23, p. 645).

(3) RICHARDSON et JAFFÉ. — (*Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, 1898, p. 330 et *Mon. Sc.*, 1898, p. 577).

Il est dès lors bien certain que l'oxydation ne saurait être complète si l'on n'a pas le soin de condenser les premières vapeurs et de les faire rester en action.

Cela ne suffisait cependant pas à démontrer que la glycérine serait intégralement transformée en gaz carbonique et eau, même après une ébullition de vingt ou vingt-cinq minutes avec condensation au réfrigérant à reflux.

Nous avons alors vérifié, en opérant avec notre mélange mangano-manganique et en prenant bien toutes les précautions signalées ci-dessus, que, d'une part, la quantité de gaz carbonique dégagé et, de l'autre, celle d'oxygène absorbé pendant la réaction répondaient bien à l'équation :



Dosage du gaz carbonique produit. — Pour doser le gaz CO^2 dégagé, nous avons essayé d'opérer par pesée après dessiccation sur SO^4H^2 et absorption dans des tubes à potasse et chaux sodée comme cela se pratique en analyse organique. Ce procédé, nous devons le reconnaître, ne nous a donné que de médiocres résultats et cela s'explique :

En effet, le volume du ballon à réaction et celui du réfrigérant à reflux en avant des tubes à ponce sulfurique exigent le passage très prolongé d'un courant d'air privé d'acide carbonique pour assurer l'expulsion complète du gaz CO^2 produit.

De plus pour les dernières traces de ce gaz, la dilution rend leur absorption très difficile.

Il faudrait, en outre, augmenter sensiblement le nombre des tubes à ponce sulfurique ; nous n'en n'avions disposé que deux, pour bien déshydrater, malgré la condensation produite par le réfrigérant, une telle masse gazeuse saturée de vapeur.

En résumé, nous n'avons obtenu de la sorte qu'une approximation variant de 1 à 3 % sur les résultats théoriques : c'était insuffisant.

Nous avons alors remplacé la méthode pondérale par la méthode volumétrique en absorbant le gaz carbonique dans de l'eau de baryte titrée et disposée dans un tube de Meyer à dix boules, suivi lui-même d'un flacon de Durand jaugé à 500 centimètres cubes.

100 centimètres cubes d'eau de baryte saturée étaient répartis entre le tube à boules et le flacon de Durand ; l'absorption terminée, on faisait passer tout le liquide barytique dans ce dernier en inclinant simplement le tube de Meyer qui était réuni au flacon jaugé au moyen d'un tube de caoutchouc ; on lavait, sans le détacher, le tube à boules à trois ou quatre reprises et l'on réunissait de la même façon les eaux de lavage à la liqueur barytique que l'on portait ainsi au volume de 500 centimètres cubes.

D'un autre côté, on étendait 100 centimètres cubes de la même eau de baryte à 500 centimètres en évitant de même la carbonatation par l'air.

Les deux liqueurs, agitées vigoureusement, étaient abandonnées au repos jusqu'à clarification parfaite du liquide surnageant le CO^2Ba dans le premier flacon.

On titrait alors acidimétriquement 100 centimètres cubes de chaque liqueur et la différence correspondait au cinquième du gaz CO^2 dégagé pendant la réaction.

Voici les résultats de quatre expériences effectuées chacune sur 25 centimètres cubes de solution contenant 5,257 par litre de glycérine pure considérée à l'état anhydre :

	I	II	III	IV
	centim. cubes	centim. cubes	centim. cubes	centim. cubes
Titre en SO^4H^2 N/10 de 100 centimètres cubes d'eau de baryte diluée au 1/5	57,0	57,0	56,95	57,05
Titre en SO^4H^2 N/10 de 100 centimètres cubes d'eau de baryte diluée au 1/5 après asorption de CO^2	39,7	39,9	39,8	39,9
»	39,7	39,8	39,7	39,8
»	39,8	39,9	39,7	39,7

Soit en moyenne : CO^2 recueilli = $(57 - 39,783) \times 5 \times 0,0022 = 0,1894$ gr.

au lieu de : CO^2 calculé = $\frac{1}{40} \times 5,257 \times 1,4348 = 0,1886$ gr.

Dosage de l'oxygène absorbé.

Dans trois flacons d'Erlenmeyer on mélangeait respectivement :

50 centimètres cubes de MnO^4K à 15 grammes par litre
 25 » » de SO^2Mn à 15 %
 20 » » de SO^4H^2 pur

On portait le tout à l'ébullition pendant cinq minutes après avoir surmonté chaque flacon d'un réfrigérant d'Allyn.

L'un de ces trois mélanges, refroidi jusqu'à la température de 45°-50°, était alors titré en ajoutant 50 centimètres cubes d'acide oxalique $\frac{N}{2}$, qui suffisent toujours, nous l'avons montré, à décolorer la liqueur, puis goutte à goutte du caméléon $\frac{N}{10}$ titré jusqu'à coloration rose persistante.

Dans chacun des deux autres flacons on introduisait 25 centimètres cubes de glycérine pure en solution à 5,9918 gr. par litre et l'on continuait l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant vingt-cinq minutes. De nombreuses expériences nous ont démontré que cette durée suffit toujours si la dose de glycérine introduite est telle qu'il reste au moins $\frac{1}{10}$ de l'oxygène actif dans le mélange après la réaction : il faut pour cela que la solution de glycérine ne contienne pas plus de 5,9 gr. environ de cette substance anhydre par litre.

On arrêtait l'ébullition et laissait refroidir jusqu'à 45° : on ajoutait 10 centimètres cubes d'acide oxalique $\frac{N}{2}$ puis goutte à goutte du $MnO^{\cdot}K \frac{N}{10}$ jusqu'à virage.

Voici les résultats obtenus dans deux séries d'expériences ainsi conduites :

	I	II	III	IV	V	VI
	cent. cubes	cent. cubes	cent. cubes	cent. cubes	cent. cubes	cent. cubes
Solution de glycérine à 5,9918 gr. par litre employée	—	25	25	—	25	25
Acide oxalique N/2 ajouté	50	10	10	50	10	10
MnO [·] K N/10 nécessaire au virage	4,1	31,6	31,8	4	31,5	31,6

De la moyenne des essais I et IV, on déduit :
Oxygène actif disponible avant l'introduction de la glycérine compté en

$$MnO^{\cdot}K \frac{N}{10} = 50 \text{ cc.} \times 5 - 4,05 \text{ cc.} = 245,95 \text{ cc}$$

De la moyenne des quatre autres essais, on déduit d'une façon analogue :
Oxygène actif resté disponible après l'oxydation de 25 centimètres cubes de la solution glycé-rique

$$= 18,375 \text{ cc.} \frac{N}{10}.$$

D'où oxygène absorbé = $227,575 \text{ cc.} \frac{N}{10}$.

Or, de l'équation d'oxydation exposée plus haut, on tire facilement :

$$1 \text{ cc.} \frac{N}{10} = \frac{1}{10} \times \frac{92}{14} \times \frac{1}{1000} = 0,000657 \text{ gr, de glycérine.}$$

Il vient dès lors ;
Glycérine contenue dans les 25 centimètres cubes de solution oxydés :

$$= 227,575 \times 0,000657 = 0,14954 \text{ gr.}$$

et glycérine par litre = $0,14954 \times 40 = 5,9816 \text{ gr.}$ au lieu de 5,9918 gr.

Mais bien que nous sachions que le mélange mangano-manganique perd des traces d'oxygène dans les premiers instants de l'ébullition, considération qui nous a forcé à ne prendre le titre de ce mélange qu'après cinq minutes d'ébullition, il était rationnel de penser que la même perte ne subsisterait pas en présence d'un réducteur aussi énergique que la glycérine dans les conditions de l'expérience.

Nous avons, pour vérifier le fait, ajouté les 25 centimètres cubes de solution glycérique au mélange sans ébullition préalable et après avoir simplement pris le titre du caméléon employé à la température de 45°.

Voici encore les résultats obtenus de la sorte :

	I	II	III	IV	V	VI	VII
	c. cubes	c. cubes	c. cubes	c. cubes	c. cubes	c. cubes	c. cubes
MnO [·] K à 15 gr. par litre employé dans le mélange. . .	50	50	50	50	50	50	50
Solution de glycérine à 5,9918 gr. par litre traitée . .	—	25	25	25	25	25	25
Acide oxalique N/2 ajouté	50	10	10	10	10	10	10
MnO [·] K N/10 nécessaire au virage	2,6	30,1	30	30,4	30,1	30,2	30

D'où l'on tire comme précédemment :

$$\begin{aligned}\text{Oxygène absorbé} &= 227,567 \text{ cc. N/10} \\ \text{et Glycérine par litre} &= 5,9804.\end{aligned}$$

On pourra donc simplifier de beaucoup le manuel opératoire et adopter, ainsi que nous le montrerons plus loin, celui qui a été suivi pour ces derniers essais, ce qui donne, comme on le voit, des résultats parfaitement théoriques.

Observations. — Il est indispensable, pour obtenir une concordance aussi nette dans les résultats, de préparer les liqueurs d'acide oxalique, de caméléon et de glycérine avec de l'eau à une température absolument constante et de ne jamais les employer sans s'être assuré qu'elles sont encore à une même température.

Sans cette précaution, on observera des écarts notables.

On conçoit, en effet, que l'oxydation d'une molécule-gramme, soit 92 grammes de glycérine, exigeant sept atomes d'oxygène, c'est-à-dire 28 000 centimètres cubes de caméléon $\frac{N}{2}$, la moindre erreur dans la prise d'essai de cette dernière liqueur provoquera des différences très sensibles qu'il ne sera pas permis de négliger.

Or, de toutes ces causes d'erreur, la plus importante est celle que provoquent les variations de volume des liqueurs dues aux changements de température. Ce fait, déjà noté par *Hehner* pour sa méthode chromométrique, avait amené cet auteur à déterminer le coefficient de dilatation des solutions de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ qu'il employait et à effectuer par le calcul les corrections nécessaires.

Le moyen nous paraît peu pratique dans un laboratoire industriel.

Nous préférons de beaucoup une méthode comparative utilisant deux solutions, faites au même instant et à la même température, l'une avec une glycérine type de richesse connue, l'autre avec le produit à analyser. Ces deux solutions devront d'ailleurs contenir sensiblement la même dose de glycérine pure qui sera toujours voisine de 5,9 gr. par litre.

Il ne sera plus alors nécessaire de conserver aux liqueurs d'acide oxalique et de caméléon un titre rigoureusement établi et il suffira de les comparer très soigneusement l'une à l'autre avant chaque série d'expériences pour assurer à ces dernières une précision parfaite.

En d'autres termes, le type auquel on rapportera les résultats sera la solution de glycérine pure qu'il sera très facile de préparer à chaque série d'opérations.

On prendra pour cela une glycérine officinale bien pure ou encore une glycérine distillée que l'on purifiera comme nous l'avons fait nous-même et que l'on conservera, sans crainte de voir son titre varier, après l'avoir étendue ou concentrée suivant les cas jusqu'à ce que sa densité soit voisine de 1,22 à $\pm 15^\circ\text{C}$. De cette densité on déduira, au moyen du tableau déjà vu, la richesse exacte du produit obtenu. On pourra en outre, pour plus de sûreté, contrôler ce titre en effectuant un dosage comparativement à une solution d'acide oxalique, très pur et très sec, que l'on préparera en même temps que la solution de cette glycérine sur laquelle on opérera.

Dosage des glycérines officinales. — D'après toutes ces données, le dosage d'une glycérine officinale quelconque se fera très commodément de la façon suivante :

On prendra, d'une part, une dose de glycérine type correspondant à environ 5,9 gr. de glycérine anhydre et l'on étendra à 1000 centimètres cubes (1).

Soit Q la quantité de glycérine anhydre entrée en solution.

On opérera de même avec la glycérine à analyser ;

Appelons P le poids brut de cette glycérine dissous et

X la quantité de glycérine anhydre correspondante.

D'autre part, on préparera trois mélanges oxydants avec chacun :

50 centimètres cubes de MnO^4K à 15 grammes par litre
25 " " de SO^4Mn à 15 0/0
20 " " de SO^4H^2 pur.

L'un sera titré immédiatement à la température de 45° avec 50 centimètres cubes d'acide oxalique $\frac{N}{2}$ puis, goutte à goutte, du MnO^4K $\frac{N}{10}$ titré jusqu'à virage.

A l'un des deux autres on ajoutera 25 centimètres cubes de la solution de glycérine type et enfin, au troisième, 25 centimètres cubes de la solution à doser.

On portera ces deux derniers mélanges à l'ébullition, en suivant les prescriptions qui nous avons établies, pendant au moins vingt-cinq minutes, puis on les titrera comme il a déjà été dit :

(1) Au lieu d'un litre, on peut n'en préparer que 250 centimètres cubes par exemple.

Soit A la quantité d'oxygène, exprimée par exemple en centimètres cubes de caméléon $\frac{N}{10}$, absorbée par la solution type ;

B celle qu'aura absorbée la solution à doser.

Il vient évidemment :

$$\frac{X}{Q} = \frac{B}{A} \quad \text{d'où} \quad X = Q \times \frac{B}{A}.$$

et glycérine % dans l'échantillon analysé :

$$= \frac{100 \times Q \times \frac{B}{A}}{P}.$$

Ainsi se trouve résolue avec une précision inconnue jusqu'à présent, croyons-nous, la question du dosage de la glycérine dans les solutions ne contenant pas d'autre substance réductrice.

Cette méthode nous a toujours permis d'arriver au résultat exact à moins de 0,25 % près.

Nous devons toutefois reconnaître que la méthode chromométrique, appliquée avec les mêmes précautions et en adoptant un manuel opératoire identique, permet d'arriver à un résultat presque aussi exact qu'avec notre procédé.

Ses inconvénients sur ce dernier consistent surtout :

1° Dans le défaut de sensibilité inhérent à une titration par touches.

2° Dans la coloration verte très intense des solutions de sel chromique résultant de la réduction du $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, ce qui oblige à étendre ces liqueurs après l'oxydation de la glycérine et à n'effectuer le titrage final que sur une fraction de ces dernières.

Nous allons étudier la façon dont il convient d'appliquer notre méthode au cas des glycérines brutes industrielles ou commerciales.

II. — DOSAGE DES GLYCÉRINES BRUTES

Suivant leur origine et les modes de traitement auxquels on les soumet, les lessives industrielles fournissent, par concentration, des glycérines brutes de qualités bien différentes.

L'opération qui leur donne naissance, la saponification des corps gras, peut être, on le sait, effectuée de manières diverses, dont les principales sont :

- 1° La saponification par la vapeur ;
- 2° » » » la chaux ;
- 3° » » » l'acide sulfurique ;
- 4° » » » les alcalis lors de la fabrication des savons.

Les deux premières, les saponifications à la vapeur et à la chaux, fournissent les glycérines les plus pures et les plus appréciées.

Avec l'acide sulfurique déjà, on obtient des produits bien moins purs.

Mais ce sont surtout les lessives de savonnerie qui fournissent les glycérines les plus souillées.

Dans le cas qui nous occupe, ces dernières ont surtout lieu de nous intéresser.

Il y a peu de temps, les savonneries, n'utilisant que la soude Leblanc, étaient obligées, pour obtenir des glycérines marchandes, de traiter leurs lessives par un léger excès d'acide. HCl ou SO^4H^2 , de façon à chasser, avant la concentration, les produits sulfurés apportés par l'alcali.

La présence de ces produits, très nuisibles à la distillation, suffisait à faire proscrire des raffineries les glycérines qui en contiennent des traces sensibles ; on conçoit toute l'importance que l'on attachait à leur expulsion parfaite : on favorisait même la destruction des dernières traces de ces matières soufrées en les oxydant, ou en les entraînant, soit par un courant d'air, soit par addition de chlorure de chaux.

Mais depuis l'adoption à peu près générale en savonnerie de sodes plus pures et exemptes de dérivés sulfurés, bien des lessives sont concentrées sans traitement supplémentaire, ce qui est loin de constituer un avantage.

Outre l'expulsion des matières soufrées, en effet, les acides minéraux assuraient la décomposition des savons restés dissous et la séparation de la majeure partie des acides gras insolubles ou volatils qui restent tous, au contraire, quand on opère la concentration en milieu alcalin.

Hâtons-nous d'ajouter, cependant, que l'on tend de plus en plus à réagir contre cette façon d'opérer, et que les savonneries bien outillées n'hésitent plus à effectuer leur travail en deux phases, savoir :

1° La déglycérination des corps gras ;

2° La saponification, rendue extrêmement facile, des acides gras obtenus dans cette première opération.

Quelles sont donc, dans les glycérines de savonnerie, les impuretés les plus fréquentes et les plus à redouter pour le dosage que nous avons institué.

Parmi les matières minérales, on peut admettre, à l'heure actuelle, que pour le dosage, la plus gênante est le chlorure de sodium. On y rencontre bien encore, avec de l'acide sulfurique, des traces de chaux, magnésie, fer, alumine, etc..., mais nous venons de voir que les produits soufrés réducteurs ne s'y trouvent plus qu'à des doses insignifiantes.

Les impuretés organiques, par contre, y sont nombreuses et variées : ce sont surtout des savons ou acides gras non séparés, des matières albuminoïdes, quelquefois des substances résineuses, et aussi des produits de décomposition de toutes ces matières, en même temps que des dérivés de la glycérine elle-même.

Il est donc impossible de trouver un réactif qui permette de déféquer entièrement un tel mélange, et on s'est souvent contenté d'un traitement au sous-acétate de plomb, accompagné ou non d'une précipitation au moyen de l'oxyde d'argent, ou un sel de ce dernier métal.

C'est à ce mélange que nous avons recours nous-même :

Nous employons de l'azotate d'argent en quantité légèrement supérieure à celle que demanderait une précipitation complète de chlorure de sodium et un petit excès de sous-acétate de plomb : nous montrerons que ces deux réactifs sont sans action sur le mélange mangano-manganique, et qu'il n'y a dès lors aucun inconvénient à les utiliser ainsi.

On peut alors classer les impuretés des glycérines brutes en trois catégories :

- 1° Celles qui sont complètement précipitées par les sels de plomb ou d'argent ;
- 2° Celles qui ne le sont aucunement ;
- 3° Celles qui ne le sont que partiellement.

Bien entendu, quelle que soit leur nature, les premières n'entreront pas en jeu après défécation et l'on n'aura pas à en tenir compte : ce sont quelques acides gras ou résineux que l'on peut admettre comme totalement précipités sous forme de savons de plomb ou d'argent insolubles, et surtout le chlorure de sodium.

Or, si l'on considère que ce chlorure de sodium existe quelquefois à la dose de 10 % dans certaines glycérines de savonnerie, et que d'après la formule d'oxydation de l'acide chlorhydrique correspondant :



une molécule de NaCl, soit 58,5, exige autant d'oxygène que $\frac{1}{14}$ de molécule de glycérine, c'est-à-dire 6,571, on voit que son action n'est pas du tout négligeable, comme l'affirment Richardson et Jaffé (1), puisqu'elle peut théoriquement donner lieu à une erreur supérieure à 1 % dans les glycérines considérées.

De toutes les impuretés non précipitables dans les conditions où nous nous plaçons, les plus importantes sont certainement les acides gras volatils de condensation inférieure à l'acide caprylique.

Enfin, parmi celles qui ne le sont que partiellement, on peut citer les matières albuminoïdes, certains acides gras ou savons, les aldéhydes, etc..., qui ne seront, dans la majorité des cas, qu'imparfaitement éliminés, et l'on voit qu'il est matériellement impossible d'éviter entièrement leur action perturbatrice sur le dosage de la glycérine à laquelle elles sont mélangées.

Voyons cependant dans quelle mesure il est possible d'obvier à cette action pour ces dernières catégories de substances.

Acides gras volatils des glycérines de savonnerie. — Ordinairement l'acidité volatile, exprimée en SO_4H^2 , des glycérines de savonnerie provenant de lessivés concentrés en milieu alcalin est voisine de 1 %, mais elle peut aussi atteindre et même dépasser la dose de 2 %.

Nous avons, pour l'étude qui va suivre, extrait d'un échantillon moyen de plusieurs de ces glycérines, les acides entraînés par la vapeur d'eau en milieu acidulé à 5 % de SO_4H^2 , et étendu à 50 % d'eau distillée.

Trois prises successives de 25 kilogrammes chacune nous ont ainsi donné un distillat, d'où nous avons retiré 500 grammes environ d'acides volatils.

Ces acides ont été ensuite isolés et purifiés par la méthode de Chevreul, puis rectifiés séparément par distillation dans le vide à l'appareil de Henninger à cinq plateaux.

Nous avons recueilli :

- | | | |
|----|--|---------------------------------------|
| 1° | Une première fraction distillant au-dessous de 40° | sous une pression de 20 millimètres ; |
| 2° | Un acide distillant à 78° — 80° | » » » |
| 3° | » » » à 125° — 127° | » » » |
| 4° | » » » à 147° — 149° | » » » |

La première fraction, trop faible pour être rectifiée à nouveau, était un mélange d'acides acétique et butyrique, avec des traces d'acide formique décelables seulement au nitrate d'argent acide.

(1) RICHARDSON et JAFFÉ. — *Loco citato.*

La deuxième était constituée par de l'acide butyrique,
la troisième » » » » caproïque,
et la quatrième » » » » caprylique.

Ces trois derniers acides ont pu être obtenus beaucoup plus purs.

Les acides volatils, supérieurs à l'acide caprylique, ne constituant qu'un résidu insignifiant relativement à la masse de glycérine traitée, ont été négligés. D'ailleurs, nous verrons que l'acide caprylique fournit déjà un savon de plomb à peu près insoluble, et l'on sait aussi que la plupart des acides gras supérieurs se comportent de la même façon.

Il nous a été en outre impossible d'isoler des acides intermédiaires de ceux que nous venons de signaler et s'ils existent dans quelques glycérines, ce ne doit être que fort rarement ou à des doses négligeables.

Identification des acides gras volatils. — Voici comment nous avons opéré l'identification des acides ci-dessus :

a) *Acides distillant au-dessous de 40° sous une pression de 20 millimètres de mercure.* — Après avoir fait une solution étendue de ces acides, nous avons pris 110 centimètres de la liqueur que nous avons traités par la méthode de Duclaux (1).

Fractionnés par prises de 10 centimètres cubes, ces 110 centimètres cubes nous ont donné :

Acidité Volatile Totale Introduite (A. V. T. I) dans le ballon à distillation :

$$= 49 \text{ cc. d'eau de chaux dont } 23,8 \text{ cc. correspondent à } 10 \text{ cc. SO}_4\text{H}^2 \frac{N}{10}.$$

Acidité Volatile Totale Distillée (A. V. T. D.) dans les dix premières prises :

$$= 40,1 \text{ cc. d'eau de chaux.}$$

Enfin, le tableau suivant nous donne les Acidités Volatiles Partielles Distillées (A. V. P.) dans chacune des dix fractions considérées et aussi la valeur des rapports $\frac{\text{A. V. P.}}{\text{A. V. T. I.}} \times 100$,

Nos des Prises fractionnées	A. V. P. exprimée en eau de chaux	Rapport $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T. I.}}$	Nos des Prises fractionnées	A. V. P. exprimée en eau de chaux	Rapport $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T. I.}}$
I	3,7 cc.	7,5	VI	3,8 cc.	7,7
II	3,7 »	7,5	VII	3,9 »	7,9
III	3,6 »	7,3	VIII	4,1 »	8,3
IV	3,7 »	7,5	IX	4,6 »	9,3
V	3,7 »	7,5	X	5,3 »	10,8

Ce tableau nous montre déjà la présence certaine de l'acide acétique, grâce à l'absence constatée d'acide formique, par le relèvement caractéristique de l'acidité des dernières fractions distillées; mais il est possible de mettre cet acide en évidence d'une manière plus sensible.

Nous basant, en effet, sur la propriété que possèdent les acides volatils supérieurs, en solution étendue, de passer presque totalement à la distillation dans les dix premiers onzièmes de distillat, alors qu'il reste dans le dernier le cinquième environ de l'acide acétique introduit, il était facile d'isoler ce dernier acide.

Nous avons donc fait une solution un peu plus concentrée que la précédente et nous en avons distillé 110 centimètres cubes, en ne recueillant que 100 centimètres cubes de distillat; le résidu a été étendu à 125 centimètres cubes, dont 10 centimètres cubes ont servi à la titration, et 110 autres centimètres cubes ont été fractionnés comme à l'ordinaire.

Nous avons obtenu :

$$\text{A. V. T. I.} = 72 \text{ cc. d'eau de chaux}$$

$$\text{A. V. T. D.} = 57 \text{ cc. » » »}$$

Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R: $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T. I.}}$	Valeur de ces rapports par acide acétique pur, d'après Duclaux	Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R: $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T. I.}}$	Valeur de ces rapports par acide acétique pur, d'après Duclaux
I	4,7 cc.	6,5	5,9	VI	5,5 cc.	7,64	7,7
II	4,8 »	6,57	6,3	VII	5,8 »	8,06	8,3
III	4,9 »	6,81	6,5	VIII	6,2 »	8,62	8,8
IV	5 »	6,95	6,9	IX	6,8 »	9,45	10
V	5,3 »	7,37	7,1	X	8 »	11,12	12,5

(1) DUCLAUX. — *Ann. Ch. et Phys.*, 6^e série, t. VIII, 1886.

Comme on le voit, les résultats deviennent ici extrêmement nets. De plus, la discussion théorique de ces mêmes résultats, suivant les règles établies par Duclaux, démontre que la fraction étudiée ne contient que de l'acide butyrique avec l'acide acétique.

Nous nous bornerons pour le moment à signaler le fait sans entrer plus avant dans cette discussion qui nous entraînerait trop en dehors de notre sujet.

b) *Acide distillant à 78°-80°, sous une pression de 20 millimètres.* — 110 centimètres cubes de solution étendue de cet acide, traités de la même façon, nous ont donné :

A. V. T. I. = 50,5 cc. d'eau de chaux

A. V. T. D. = 47,7 cc. » » »

Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R : $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T. D.}}$	Valeur de ces rapports par acide butyrique pur, d'après Duclaux	Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R : $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T. D.}}$	Valeur de ces rapports par acide butyrique pur, d'après Duclaux
I	9,2 cc.	18,2	17,6	VI	4	7,9	8,7
II	7,7 »	15,2	15,6	VII	3,3	6,5	6,8
III	6,6 »	13,1	13,5	VIII	2,7	5,3	5,5
IV	5,6 »	11,1	11,7	IX	2,1	4,2	4
V	4,8 »	9,5	10,3	X	1,7	3,4	3,4

Ceci nous montre donc bien la présence à peu près exclusive d'acide butyrique dans la fraction considérée, résultat confirmé très nettement par les deux essais acidimétriques suivants :

1° 0,172 gr. de cet acide ont exigé pour être neutralisés parfaitement : 46,9 c. c. d'eau de chaux au même titre que la précédente :

soit donné : $46,9 \times 0,42 = 19,698 \text{ cc. } \frac{N}{10}$ et

Acide butyrique correspondant :

$= 19,698 \times 0,0088 = 0,1733 \text{ gr.}$

2° Une deuxième prise de 0,1851 gr. traitée de même, a exigé :

50,7 cc. d'eau de chaux

soit : $50,7 \times 0,42 = 21,294 \text{ cc. } \frac{N}{10}$ et

Acide butyrique correspondant :

$= 21,294 \times 0,0088 = 0,187 \text{ gr.}$

c) *Acide distillant à 123°-127°, sous une pression de 20 millimètres.* — Opérant comme ci-dessus, nous avons obtenu avec 110 centimètres cubes de solution étendue de cet acide :

A. V. T. I. = 50 cc. d'eau de chaux

A. V. T. D. = 49,9 cc. » » »

Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R : $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T.}}$	Valeur de ces rapports par acide caproïque pur d'après Duclaux	Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R : $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T.}}$	Valeur de ces rapports par acide caproïque pur d'après Duclaux
I	15,7 cc.	31,4	33,5	VI	2,2 cc.	4,4	4
II	11,7 »	23,4	25,4	VII	1,3 »	2,6	1,7
III	8,2 »	16,4	16,3	VIII	0,7 »	2,4	0,9
IV	5,7 »	11,4	10,5	IX	0,4 »	0,8	0,7
V	3,7 »	7,4	6,5	X	0,3 »	0,6	0,5

Ce tableau nous montre la présence d'acide caproïque à peu près pur ; mais il est bon de remarquer, comme l'a établi Duclaux, que pour cet acide et surtout pour le suivant, sa méthode se trouve légèrement en défaut par suite de l'insolubilité de ces acides dans les premières fractions distillées. Cette insolubilité, provoquant dans le réfrigérant la séparation de gouttelettes d'acide non entraînées avec la fraction correspondante, peut donner lieu à des erreurs expérimentales quelquefois très sensibles.

Aussi les essais acidimétriques suivants sont-ils beaucoup plus nets :

1° 0,2143 de l'acide considéré ont saturé :

43,64 cc. d'eau de chaux

soit : $43,64 \times 0,42 = 18,328 \text{ cc. } \frac{N}{10}$ d'où

acide caproïque correspondant :

$$= 18,328 \times 0,0116 = 0,2126 \text{ gr.}$$

2° 0,1836 ont saturé :

37,5 cc. d'eau de chaux

soit : $37,5 \times 0,42 = 15,75 \text{ cc. } \frac{N}{10}$ d'où

Acide caproïque correspondant :

$$= 15,75 \times 0,0116 = 0,1827 \text{ gr.}$$

d) *Acide distillant à 147°-149° sous une pression de 20 millimètres de mercure.* — Ce dernier acide fondait à + 15° et se reprenait très facilement en masse au-dessous de + 10°.

En solution saturée, 110 centimètres cubes correspondant seulement à 16 centimètres cubes d'eau de chaux, nous ont donné, toujours par la méthode de Duclaux :

A. V. T. I. = 16 cc. d'eau de chaux

A. V. T. D. = 15,9 cc. » » »

Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R : $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T.}}$	Valeur de ces rapports par acide caprylique pur d'après Duclaux	Numéros des Prises	A. V. P. en eau de chaux	R : $\frac{100 \text{ A. V. P.}}{\text{A. V. T.}}$	Valeur de ces rapports par acide caprylique pur d'après Duclaux
I	6,5 cc.	40,6	55,5	VI	0,3 cc.	1,9	1,8
II	4,2 »	26,7	22,5	VII	0,3 »	1,9	1
III	2,2 »	14	13	VIII	0,2 »	1,3	1,2
IV	1,3 »	8,3	2	IX	0,1 »	0,6	0,5
V	0,7 »	4,4	2	X	0,1 »	0,6	0,5

Essais acidimétriques :

1° 0,1972 gr. ont saturé : 32,4 cc. d'eau de chaux :

soit : $32,4 \times 0,42 = 13,608 \text{ cc. } \frac{N}{10}$ d'où

Acide caprylique correspondant :

$$= 13,608 \times 0,0144 = 0,1959 \text{ gr.}$$

2° 0,2064 gr. ont saturé : 34,1 cc. d'eau de chaux :

soit : $34,1 \times 0,42 = 14,322 \text{ cc. } \frac{N}{10}$ d'où

Acide caprylique correspondant :

$$= 14,322 \times 0,0144 = 0,2062.$$

Action des acides gras volatils sur le mélange mangano-manganique. — Tous ces acides étant ainsi caractérisés, nous avons essayé leur action réductrice sur notre mélange mangano-manganique bouillant sauf pour l'acide acétique, ce sont ces mêmes acides retirés des glycérines qui nous ont servi aux essais que nous allons maintenant exposer.

A) *Action de l'acide acétique cristallisable.* — 50 centimètres cubes de solution de cet acide pur à 8,8 gr. par litre ajoutés à un mélange formé de :

50 centimètres cubes MnO_4K $\frac{N}{10}$
 5 » » SO_4Mn à 0/0
 et 20 » » SO_4H^2 pur

n'ont fait perdre à ce mélange, après 30 minutes d'ébullition, que la quantité d'oxygène actif correspondant à :

1° = 0,6 centimètres cubes de MnO_4K $\frac{N}{10}$
 2° = 0,7 » » » » »

Le même mélange traité dans les mêmes conditions par 50 centimètres cubes d'eau distillée seule perdait :

1°	0,6 centimètres cubes	$\frac{N}{10}$
2°	0,5 » » »	»

En solution étendue, l'acide acétique est donc absolument inactif sur ce mélange ; cependant, en solution plus concentrée, la perte devient un peu plus sensible et l'on peut en outre constater un léger dégagement de gaz carbonique.

Ainsi, avec 50 centimètres cubes de solution acétique à 88 grammes d'acide par litre, la perte en oxygène actif du mélange ci-dessus a été après 30 minutes d'ébullition.

$$1^{\circ} = 4 \text{ cc. } \frac{N}{10}$$

2° = 4,1 cc. » Il est très probable que cette réduction est due aux légères impuretés de l'acide employé.

B) *Action de l'acide butyrique.* — Même en solution étendue, cet acide agit plus énergiquement sur le mélange oxydant et donne lieu à un dégagement très sensible de gaz carbonique qui se produit régulièrement pendant toute la durée de l'ébullition avec des traces extrêmement faibles de vapeurs aldéhydiques.

50 centimètres cubes de solution à 10,12 gr. de cet acide par litre ont fait perdre au même mélange que ci-dessus :

1° après 20 minutes d'ébullition	=	13 cc. 1	$\frac{N}{10}$
2° » 25 » » »	=	13,7 » »	»
3° » 30 » » »	=	19,4 » »	»
4° » 40 » » »	=	22,1 » »	»
5° » 1 heure » » »	=	30,4 » »	»

Faisant alors varier la dose d'acide butyrique, nous avons trouvé après une durée d'ébullition constante de 25 minutes :

1° avec 50 cc. solution à 0,376 gr. 0/0, perte en oxygène	=	1,6 cc. 1	$\frac{N}{10}$
2° » » » 0,94 » » »	=	2,6 » »	»
3° » » » 1,88 » » »	=	6,2 » »	»
4° » » » 4,7 » » »	=	14,3 » »	»
5° » » » 9,4 » » »	=	24,2 » »	»
6° avec 50 cc. d'eau distillée seule,	»	»	= 0,6 » »

Opérant enfin avec un mélange oxydant plus concentré et employant 50 centimètres cubes de $\text{MnO} \cdot \text{K} \frac{N}{2}$ avec les quantités nécessaires de SO^4Mn et de SO^4H^2 puis 50 centimètres cubes de solution butyrique à 8,8 gr. par litre, nous avons trouvé après 25 minutes d'ébullition :

$$\text{Oxygène actif disparu} \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} = 26,9 \text{ cc. } \frac{N}{10} \\ 2^{\circ} = 26,3 \text{ » » } \end{array} \right.$$

L'oxydation de l'acide butyrique à la température de l'ébullition est donc bien certaine quoique très faible et surtout très lente dans les conditions où nous opérons.

C) *Action de l'acide caproïque.* — L'acide caproïque est encore plus oxydable que le précédent ; c'est aussi, ordinairement, l'acide volatil le plus abondant des glycérides brutes et comme il n'est pas précipitable, en solution étendue à moins de 4 ou 5 0/00, par les réactifs défécateurs le plus souvent employés, il constitue certainement l'impureté non précipitable la plus gênante pour le dosage de ces glycérides.

50 centimètres cubes d'une solution de cet acide à 4,29 gr. par litre traités par le mélange fait avec 50 centimètres cubes de caméléon $\frac{N}{10}$ ont fait perdre à ce dernier :

1° après 20 minutes d'ébullition	=	20,0 cc. 1	$\frac{N}{10}$
2° » 30 » » »	=	24,8 » »	»
3° » 40 » » »	=	23,7 » »	»
4° » 60 » » »	=	32,2 » »	»

Faisant varier comme précédemment la dose d'acide introduite, nous avons trouvé après 25 minutes d'ébullition :

1° avec 50 cc. de solution à 0,21 gr. 0/0, oxygène disparu	=	1,9 cc. 1	$\frac{N}{10}$
2° » » » 0,52 » » »	=	3,7 » »	»
3° » » » 1,05 » » »	=	13,0 » »	»
4° » » » 2,62 » » »	=	22,6 » »	»
5° » » » 5,25 » » »	=	23,2 » »	»
6° avec 50 cc. d'eau distillée seule	»	»	= 0,5 » »

D) *Action de l'acide caprylique.* — Ce dernier acide étant beaucoup moins soluble que les précédents, nous en avons fait une solution saturée qui contenait 0,972 par litre.

Traités comme plus haut, 50 centimètres cubes de cette solution nous ont donné :

1°	après 20 minutes d'ébullition, oxygène actif disparu	= 5,0 cc. $\frac{N}{10}$
2°	» 30 » » » » »	= 5,2 » »
3°	» 40 » » » » »	= 8,1 » »
4°	» 60 » » » » »	= 9,0 » »

Mais tandis que les solutions précédentes ne donnaient aucun précipité soit avec l'azotate d'argent, soit avec le sous-acétate de plomb, cette dernière au contraire précipite abondamment avec chacun de ces deux réactifs et la liqueur obtenue après filtration reste beaucoup moins oxydable.

Ainsi : 50 centimètres cubes de solution déféquée à l'azotate d'argent font perdre après 25 minutes d'ébullition avec 50 centimètres cubes de $MnO^4K \frac{N}{10}$,

Oxygène actif.	{ 1° = 2,8 cc. $\frac{N}{10}$
	2° = 3,1 » »

Avec 50 centimètres cubes de solution déféquée au sous-acétate de plomb, il vient dans les mêmes conditions :

Oxygène actif disparu	{ 1° = 1,2 cc. $\frac{N}{10}$
	2° = 1,3 » »

Si maintenant on opère avec le même volume d'eau distillée additionnée simplement des mêmes réactifs, sans acides gras, on trouve :

Avec AzO^3Ag , oxygène disparu	{ 1° = 0,4 cc. $\frac{N}{10}$
	2° = 0,5 » »
Avec sous acétate de Pb, oxygène disparu	{ 1° = 0,6 » »
	2° = 0,7 » »
et enfin avec H^2O distillée seule, oxygène disparu	= 0,5 » »

On peut donc déduire de là :

1° Que l'azotate d'argent ou le sous-acétate de plomb seuls n'ont aucune action appréciable sur le mélange mangano-manganique à l'ébullition ;

2° Que les solutions d'acide caprylique sont à peu près entièrement déféquées par le sous-acétate de plomb.

Remarque. — L'étude par la méthode de Duclaux, des acides volatils retrouvés dans les mélanges précédents après l'oxydation prolongée pendant 1 heure nous a montré, dans tous les cas, la présence d'acide acétique avec l'excès non attaqué de chacun des acides employés.

Cet acide acétique n'existant pas avant l'oxydation, a donc été produit aux dépens des acides gras considérés en même temps qu'il se dégageait du gaz carbonique comme nous l'avons déjà vu.

Nous espérons revenir un peu plus tard sur cette intéressante question.

Pour le moment, nous retiendrons ce fait que les seuls acides volatils des glycérines de savonnerie dont on puisse tenir compte dans le dosage de ces glycérines sont l'acide butyrique et surtout l'acide caproïque.

Toutefois les essais précédents nous démontrent qu'en solution très étendue, l'oxydation de ces acides reste extrêmement faible et ne se produit que fort lentement surtout si le mélange oxydant est lui-même très étendu.

Nous avons donc essayé de nous mettre pratiquement à l'abri de leur action.

Nous avons ajouté à des solutions de glycérine pure un mélange synthétique équi-moléculaire de ces deux acides correspondant à une acidité de la glycérine voisine de 2 % en SO^4H^2 : cette condition pouvant être considérée comme un maximum qui ne sera jamais dépassé, ni peut être atteint même dans le cas de glycérines très souillées.

Après avoir préparé une solution contenant 11,954 gr. de glycérine pure et anhydre par litre, nous en avons pris une première fraction de

250 centimètres cubes que nous avons étendue à 500 centimètres cubes avec de l'eau distillée

A une deuxième prise de 250 centimètres cubes nous avons ajouté :

60 centimètres cubes de solution d'acide butyrique correspondant à 0,516 gr. % de SO^4H^2	
60 » » » caproïque » 0,52 » »	

puis de l'eau distillée jusqu'à parfaire le volume de 500 centimètres cubes.

25 centimètres cubes de chacune des deux liqueurs ainsi obtenues ont été alors traités simultanément par notre méthode manganométrique à la façon des glycérines officinales et nous avons obtenu :

A) Oxygène actif, exprimé en $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{N}}{10}$, absorbé par 25 centimètres cubes de la première solution contenant par litre 5.977 de glycérine anhydre :

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\circ} = 227,5 \text{ cc. } \text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{N}}{10} \\ 2^{\circ} = 227,9 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \\ 3^{\circ} = 227,5 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \\ 4^{\circ} = 228,2 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \end{array} \right\} \text{moyenne} = 228,02 \text{ cc.}$$

B) Oxygène absorbé par 25 centimètres cubes de la seconde liqueur contenant la même dose de glycérine avec 2 % d'acides butyrique et caproïque :

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\circ} = 227,6 \text{ cc. } \frac{\text{N}}{10} \\ 2^{\circ} = 228,5 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \\ 3^{\circ} = 228 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \\ 4^{\circ} = 228,1 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \end{array} \right\} \text{moyenne} = 228,05 \text{ cc.}$$

Aux erreurs expérimentales près, l'action de ces acides est donc ici absolument insensible.

Mais il n'en serait plus de même si, au lieu d'employer ces solutions à la dose maxima de 5,9 gr. par litre environ, on n'en prenait qu'une plus faible quantité.

En opérant, par exemple, dans les mêmes conditions, avec 200 centimètres cubes seulement de la solution mère de glycérine ci-dessus étendue à 500 centimètres cubes, avec ou sans addition des mêmes doses d'acides volatils, nous avons obtenu :

A') Oxygène absorbé par 25 centimètres cubes de la solution à $\frac{200}{500}$ sans acides volatils :

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\circ} = 182,3 \text{ cc. } \frac{\text{N}}{10} \\ 2^{\circ} = 182,5 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \\ 3^{\circ} = 182,5 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \\ 4^{\circ} = 182,9 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \end{array} \right\} \text{moyenne} = 182,55 \text{ cc.}$$

B') Oxygène absorbé par 25 centimètres cubes de solution à $\frac{200}{500}$ avec 2 % d'acides volatils :

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\circ} = 183,6 \text{ cc. } \\ 2^{\circ} = 183,8 \text{ » } \\ 3^{\circ} = 184 \text{ » } \\ 4^{\circ} = 183,6 \text{ » } \end{array} \right\} \text{moyenne} = 183,75 \text{ cc.}$$

Ici, on le voit, l'action des acides volatils a été nettement appréciable tandis que la quantité d'oxygène disparue est restée absolument proportionnelle aux doses de glycérine oxydée dans les essais effectués sur les solutions de glycérine seule :

$$228,02 \times \frac{4}{5} = 182,416 \text{ au lieu de } 182,55 \text{ cc. obtenus expérimentalement.}$$

On peut donc admettre que l'action des acides gras volatils des glycérines de savonnerie reste parfaitement négligeable, lors du dosage de ces glycérines, à la condition expresse que l'oxygène actif disponible dans le mélange manganique après l'oxydation ne dépasse pas le dixième de celui qu'on y introduit avec 50 centimètres cubes de $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{N}}{2}$.

Observation. — Une étude comparative avec le $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, employé comme oxydant, nous a montré que les mêmes faits se reproduisent sensiblement dans l'ordre de ceux que nous venons de signaler et qu'il n'y aurait dès lors aucun avantage à substituer ce réactif à celui dont nous nous servons.

Action des impuretés partiellement éliminables sous forme de composés de Pb ou d'Ag. — Il serait certainement bien difficile d'isoler chacune des nombreuses impuretés que l'on trouve dans les glycérines de savonnerie et d'étudier séparément, comme nous venons de le faire pour les acides volatils, leur action sur le réactif oxydant utilisé pour le dosage de ces produits.

A ce point de vue, les substances imparfaitement précipitables par le défécateur employé constituent une difficulté assez sérieuse pour que l'on se soit contenté jusqu'à présent de n'en tenir aucun compte et d'admettre que la défécation suffisait à débarrasser les glycérines brutes des matières nuisibles à une bonne opération analytique.

Voici comment nous avons essayé de résoudre le plus simplement cette partie du problème :

Supposons que nous ayons préparé une solution de glycérine brute contenant par litre, à l'état anhydre, une dose voisine de 5,9 gr. $\times 2 = 11,8$ gr. Prenons-en, par exemple 250 centimètres cubes et après avoir ajouté un léger excès d'azotate d'argent et de sous-acétate de plomb, étendons au volume de 500 centimètres cubes.

D'autre part, opérons de même avec 200 centimètres cubes seulement de la même solution mère et portons aussi au volume de 500 centimètres cubes après défécation.

Nous pouvons admettre que ces deux solutions auront le même pouvoir dissolvant sur les précipités plombique et argentique obtenus et qu'elles trouveront, dans les deux cas, un excès suffisant de ces précipités pour en être saturées.

Dès lors, la première contiendra une dose X voisine de 5,9 gr. de glycérine anhydre, tandis que la seconde n'en contiendra que $\frac{4}{5} X$; mais elles tiendront toutes deux en dissolution la même quantité du précipité formé par les impuretés incomplètement éliminables par les réactifs utilisés.

Appelons Z la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la glycérine pure contenue dans 25 centimètres cubes de la première de ces deux solutions et z celle qu'exigeront les impuretés contenues dans ce même volume de liqueur.

Puisque l'on peut considérer l'action des acides volatils comme négligeable dans les conditions précitées, on peut évidemment admettre qu'en se plaçant dans des conditions aussi identiques que possible, la quantité d'oxygène absorbé par un égal volume de la deuxième liqueur sera :

$$\frac{4}{5} Z + z$$

Deux expériences pourraient donc donner, par exemple :

$$Z + z = A$$

$$\frac{4}{5} Z + z = B \quad \text{d'où}$$

$$Z - \frac{4}{5} Z = A - B \quad \text{et}$$

$$Z = 5. (A - B).$$

Nous avons vu qu'il valait mieux opérer comparativement avec une liqueur de glycérine étalon. Soit donc C la quantité d'oxygène absorbé par 25 centimètres cubes de cette liqueur étalon contenant par litre a gramme de glycérine, a étant très voisin de 5,9 gr.

Si l'on désigne par x la dose d'impuretés oxydables, exprimée en glycérine et admise comme constante, contenue dans 1 litre de chacune des deux liqueurs ci-dessus, il viendra évidemment

$$\frac{X + x}{a} = \frac{A}{C}$$

$$\text{et} \quad \frac{\frac{4}{5} X + x}{a} = \frac{B}{C} \quad \text{d'où}$$

$$\frac{X - \frac{4}{5} X}{a} = \frac{A - B}{C}$$

$$\text{et} \quad X = 5a. \left(\frac{A - B}{C} \right).$$

Nous avons appliqué ce procédé de dosage à un grand nombre de glycérines de savonnerie et nous avons toujours remarqué que si l'on a soin de préparer les solutions de façon à qu'il ne reste jamais dans le mélange, après l'oxydation, un plus fort excès d'oxygène disponible que celui que nous avons déjà admis pour l'analyse des glycérines officinales, l'action des impuretés de ces glycérines, non éliminées par défécation, comme nous l'avons effectué, reste pratiquement négligeable ce qui est assurément un avantage appréciable.

Deux exemples montreront encore mieux la justesse de cette observation.

Premier exemple. — Nous avons fait avec 14,904 gr. de glycérine de savonnerie 1 litre de solution dont nous avons pris :

1° 250 centimètres cubes qui ont été déféqués avec 50 centimètres cubes d'azotate d'argent à 2 % et 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb officinal puis étendus à 500 centimètres cubes. Le tout, agité soigneusement, a été abandonné au repos durant 20 minutes, puis filtré.

2° 200 centimètres cubes que nous avons traités comme la partie précédente.

En même temps, nous avons effectué une solution type contenant pour 500 centimètres cubes : 2,9975 gr. de glycérine anhydre soit : 5,995 gr. par litre.

Nous avons alors préparé trois mélanges oxydants avec chacun :

$$50 \text{ cc. } \text{MnO} \cdot \text{K} \frac{\text{N}}{2}$$

$$20 \text{ cc. } \text{SO}^4\text{Mn à } 15 \text{ }^{\circ}/_0$$

$$20 \text{ cc. } \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ pur.}$$

Au premier, nous avons ajouté 25 centimètres cubes de la première liqueur ;

Au dernier, nous avons ajouté 25 centimètres cubes de liqueur étalon ;

Mais au deuxième nous avons eu soin d'ajouter, avec 25 centimètres cubes de la deuxième liqueur, 10 centimètres cubes d'acide oxalique $\frac{N}{2}$ de façon à ne laisser dans le mélange que 40 centimètres cubes, soit les $\frac{4}{5}$, du $MnO^4K \frac{N}{2}$ introduit. (En opérant de la sorte on se sert dans les trois cas de la même pipette pour mesurer la liqueur oxydante : c'était l'avantage visé.)

Nous avons fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant 25 minutes, puis titré, après addition de 10 centimètres cubes d'acide oxalique $\frac{N}{2}$, avec du caméléon $\frac{N}{10}$ versé goutte à goutte jusqu'à virage.

Ces diverses liqueurs ont ainsi réduit :

La première.	= 227,3 cc. de $MnO^4K \frac{N}{10}$;
» deuxième.	= 182,04 » »
La liqueur type.	= 230,34 » »

L'application de la formule précédemment établie donne :

$$X = 5 \times 5,995 \times \left(\frac{227,3 - 182,04}{230,34} \right) = 5,89 \text{ gr.}$$

On remarquera que $227,3 \times \frac{4}{5} = 181,84$ valeur ne différant presque pas du nombre 182,04 trouvé expérimentalement.

Mais si au lieu d'oxyder la deuxième liqueur avec 40 centimètres cubes de $MnO^4K \frac{N}{2}$ on en avait laissé 50 centimètres cubes comme dans les autres essais, les résultats seraient bien différents ; nous avons en effet, obtenu de cette façon :

$$MnO^4K \frac{N}{10} \text{ réduit} = 185,7 \text{ cc. au lieu de } 182,04 \text{ cc.}$$

Deuxième exemple. — Opérant avec une autre solution de glycérine de savonnerie dont nous avons fait une solution mère à 14,358 gr. par litre, nous avons obtenu :

$$1^{\circ} \text{ Oxygène absorbé par la liqueur à } \frac{250}{500} \text{ cc. } \left\{ \begin{array}{l} 1 = 209,3 \text{ cc. } \frac{N}{10} \\ 2 = 209,8 \text{ » } \\ 3 = 209,7 \text{ » } \\ 4 = 210,1 \text{ » } \end{array} \right\} \text{ moyenne} = 209,725 \text{ cc.}$$

$$2^{\circ} \text{ Oxygène absorbé par la liqueur à } \frac{200}{500} \text{ cc. oxydée } \left\{ \begin{array}{l} 1 = 167,8 \text{ cc. } \frac{N}{10} \\ 2 = 167,4 \text{ » } \\ 3 = 167,6 \text{ » } \\ 4 = 168,2 \text{ » } \end{array} \right\} \text{ moyenne} = 167,75 \text{ cc.}$$

$$209,725 \times \frac{4}{5} = 167,78$$

$$3^{\circ} \text{ Oxygène absorbé par la liqueur à } \frac{200}{500} \text{ cc. oxydée } \left\{ \begin{array}{l} 1 = 172,6 \text{ cc. } \frac{N}{10} \\ 2 = 172,8 \text{ » } \\ 3 = 172,4 \text{ » } \\ 4 = 173,1 \text{ » } \end{array} \right\} \text{ moyenne} = 172,725 \text{ cc.}$$

Dès lors, en observant bien toutes les précautions signalées dans le présent travail, on voit donc qu'il suffira de déféquer les glycérines industrielles avec un léger excès d'azotate d'argent et de sous-acétate de plomb pour avoir, après filtration, une liqueur qu'il sera permis de considérer et de doser comme une solution de glycérine officinale *pourvu qu'elle contienne une dose de glycérine pure très voisine de 5,9 gr. par litre.*

C'est là, somme toute, une condition facile à réaliser et qui assurera au dosage une rigueur très suffisante même pour les glycérines de savonnerie.

Evidemment, la précision de la méthode sera, *a fortiori*, beaucoup plus grande pour les glycérines incomparablement plus pures de stéarinerie ou de déglycération.

(Laboratoire des travaux pratiques de chimie et de pharmacie de la Faculté de médecine de Bordeaux).

ETUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU

Par MM. Nicolas de Tchéloukaeff et Joseph Wauters

AVANT-PROPOS

Une exposition de l'industrie pétrolifère de Bacou a eu lieu cette année à Tiflis. A cette occasion, le Congrès des Industriels avait chargé M. Startseff d'écrire l'histoire de l'industrie du pétrole au Caucase.

Depuis quelques années, l'attention du public a été fortement attirée par tout ce qui se rapporte à ce produit, si généralement utilisé aujourd'hui dans les pays civilisés. On se souvient encore de l'émotion provoquée naguère par la création du trust, en quelque sorte mondial, des pétroles.

Nous avons cru intéressant de publier le présent travail, fait d'après la brochure de M. Startseff, qui avait surtout puisé ses renseignements dans les ouvrages de Mendeleeff, Lisenco, Golichanbaroff, Engel, et spécialement dans le livre de Ragosine *Le pétrole et son industrie*.

Nous avons cru bien faire également en nous rapportant, pour certaines données, aux statistiques fournies par le Bureau de l'Association des Industriels.

I. — L'ENFANCE D'UNE GRANDE INDUSTRIE

Deux simples paysans, les frères Boubinine, furent les premiers dans l'histoire moderne non seulement au Caucase, mais dans le monde entier, qui tirèrent parti du pétrole. En 1823, du nord du Caucase, ils distillaient le pétrole brut et en tiraient l'huile de lampe.

Cette découverte, pas plus que les essais de Voscobonicoff qui travaillait près de Bacou, n'eut guère d'influence sur l'industrie pétrolifère. Celle-ci avait pris une grande extension déjà en d'autres pays, quand elle prit quelque essor en Russie.

En 1832, Sellin avait installé en Bourgogne une petite usine pour la distillation de produits goudronneux qui fournissaient un liquide propre à l'éclairage et que l'on appela photogène. Partout en Europe, des usines s'édifièrent et le photogène remplaça les huiles végétales combustibles.

Vers la même époque, on découvrait en Amérique les premières mines de pétrole. On conçut l'idée d'en obtenir le photogène ; une nouvelle industrie était née. Bientôt même, les puits ordinaires y furent remplacés par des puits forés, plus perfectionnés, et en 1860, pour la première fois, le photogène américain faisait son apparition en Europe sous le nom de Cerosène.

En Russie, en 1850, le baron Tornay imagina de soumettre à la distillation l'ozocérite des terrains de Bacou. Il fonda la « Société industrielle transcaucasienne » qui installa une usine à Sourachani (Bacou) en 1859, mettant à la tête de l'entreprise MM. Cocoreff et Goubonine. On s'était adressé au savant chimiste Liebig qui fit les premiers projets. Malheureusement les essais furent infructueux ; on obtenait du photogène très lourd et un rendement insuffisant, 15 à 20 % à peine.

La société s'adressa alors au professeur Euclère de l'Université de Moscou, qui conseilla l'abandon de l'ozocérite et préconisa la distillation du pétrole.

Son avis fut adopté ; on achetait le pétrole brut au seul concessionnaire de tous les terrains de l'Etat, Mirsoeff, qui en demandait 45 kopecks ⁽¹⁾ (le kopeck vaut 0 fr. 026) par poud (le poud vaut 16 kilogrammes). Le produit obtenu était de très mauvaise qualité, alors qu'à cette époque déjà, 1863, le pétrole américain arrivait sur le marché russe avec un grand degré de pureté.

Euclère fit de nombreux essais et, en 1864, la « Société industrielle transcaucasienne » envoyait en Russie ses premiers pétroles, relativement purs.

Une seconde usine fut érigée, à Bacou encore, par Witté, mais fut forcée bientôt de cesser ses travaux.

Ces tentatives eurent des imitateurs. Un des anciens employés de Witté installa la première distillerie de Bacou. C'était un pauvre diable, nommé Djewat Melikoff. Il fit des efforts surhumains pour trouver le capital nécessaire aux premières installations ; partout il rencontrait bien plus de méfiance que d'encouragements. Il parvint à réunir 300 roubles (le rouble vaut 2 fr. 65) et se mit à l'œuvre. Ce fut un succès d'autant plus grand qu'il était inespéré totalement.

Et, dès lors, de nouvelles sociétés se constituèrent et l'une d'elles au capital de 200 roubles. Mais on eut soin d'écarter Melikoff. Celui-ci s'adressa à Mirsoeff, le seul concessionnaire des terrains, et lui proposa de construire une distillerie à Grosnœ. Mirsoeff consentit. Aussitôt que tout fut installé et bien en marche, il congédia impitoyablement le malheureux Melikoff qui mourut dans la misère.

Le progrès de cette industrie, si simple cependant, est très lent. Le pétrole produit restait de mauvaise qualité ; il coûtait sur place 4,5 roubles ; à Moscou, il revenait à 6 roubles.

L'invention d'Euclère (purification par les acides et par les alcalis) reste secrète. Les autres usines n'en ont connaissance qu'après un certain temps. L'acide leur est alors fourni par Cracilnikoff de Moscou. Quant aux alcalis, les fabricants essayent de les remplacer par de l'eau de mer.

En 1865, les usines de Bacou, ensemble, produisaient à peu près 100.000 pouds de pétrole de lampe.

⁽¹⁾ Le kopeck et le rouble dont parle l'auteur sont probablement évalués d'après des valeurs en papier. On sait que nous acceptons en France les pièces d'or de 10 et 5 roubles pour 40 et 20 francs, ce qui met le rouble monnayé à 4 francs. N. D. L. R.

198 ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU

Le nombre des usines croît rapidement ; il était de 23 en 1869. Et voici les quantités de pétrole de lampe qui furent exportées de Bacou.

En 1869	152 729 pouds (le poud = 16 kilogrammes)
1870	234 376 »
1871	370 062 »
1872	454 587 »

L'extraction de pétrole brut devait suivre la même marche ascendante. Mirsoeff augmentait sans cesse le nombre de ses puits ordinaires. En 1869, il construisit le premier puits foré. On n'osa pas aller jusqu'au niveau du pétrole. Le contre maître chargé de la direction des travaux eut peur, à un moment donné, des bruits souterrains, mystérieux, provoqués par les gaz ; il ordonna de combler le trou avec des pierres et du sable.

En 1870, on renouvela les essais et le premier puits foré, d'une profondeur de 20 sagènes (une sagène vaut 1,40 m.), donna 700 pouds par jour de pétrole brut, tandis que le meilleur puits ordinaire donnait à peine 100 pouds.

Le total des extractions, qui était de 200.000 pouds de pétrole brut seulement en 1850, atteignit pour les années suivantes les chiffres que voici :

En 1863.	340 000 pouds	En 1868.	735 764 pouds
1864.	538 000 »	1869.	1 685 229 »
1865.	554 291 »	1870.	1 704 465 »
1866.	691 820 »	1871.	1 375 523 »
1867.	998 907 »	1872.	1 535 981 »

Plusieurs causes s'opposaient au développement de l'industrie.

Les systèmes d'exploitation restaient primitifs, les chemins de fer n'existaient pas, les transports étaient très onéreux et surtout le monopole concédé à Mirsoeff seul empêchait tout essor, toute concurrence. Le prix maximum auquel il pouvait vendre le pétrole brut (45 copecks) était déjà énorme, de telle sorte que le pétrole américain battait, en Russie même, le pétrole russe.

Nous donnons ici les quantités de pétrole de lampe importées d'Amérique en Russie.

En 1864.	189 135 pouds
1869.	1 099 472 »
1872.	1 790 335 »

En un mot, pendant cette période, la Russie a acheté à l'Amérique pour 35 millions de roubles de pétrole de lampe, alors qu'elle possédait des mines d'une richesse incomparable.

II. — LA VENTE DES TERRAINS PÉTROLIFÈRES

L'entrave la plus puissante, opposée au progrès de l'industrie pétrolifère en Russie, était certes le fait du monopole exclusif de l'exploitation des terrains, concédé à Mirsoeff. Des comités se constituèrent pour transformer cette situation.

A Tiflis, en 1867, le gouverneur du Caucase, à la demande de Cocoreff et Goubonine, réunissait la première commission chargée d'étudier les moyens de venir en aide à l'industrie du pétrole.

Vers la même époque, à Saint-Petersbourg, le grand-duc de Leichtenberg créait un comité semblable. Le grand chimiste Mendeléeff y exprima son opinion contre le système de la concession unique et y rallia les autres.

La suppression de la concession Mirsoeff fut votée par les deux comités. En 1872, fut édictée la nouvelle loi. Elle ordonnait la mise en vente des terrains appartenant à l'Etat, mais, d'un autre côté, frappait d'un impôt le pétrole de lampe produit.

On fit la statistique des puits existants et le tout fut divisé en 48 groupes de 10 desjatènes (10 hect.) chacun. A Balachani, il y avait 125 puits ordinaires et un puits foré (21 sagènes = 32,40 m.). Les premiers donnaient par jour une centaine de pouds, le deuxième en produisait quotidiennement 700. Pendant l'année 1870, tous ensemble, ils avaient fourni 1.482.101 pouds de pétrole brut. Ils couvraient une superficie de 312 hectares.

L'empereur ordonna d'abord de distribuer 142 hectares à des personnes qui avaient rendu de grands services à l'Etat.

Il récompensa ainsi le général Lasareff, la princesse Gagarine, le général prince Mélikoff, le général-prince Amilachvari, etc... Les 170 hectares restants formèrent 17 groupes.

Les 21 puits de Sourachani formaient un seul groupe, donnant à peine 2.000 pouds par an. A Bibi-Eibat, sur une étendue de 20 hectares, 27 autres puits, d'une profondeur moyenne de 10 sagènes (14 mètres) et donnant 6 000 pouds annuellement, formèrent un autre lot.

Au mois de décembre 1872, l'ensemble fut évalué à 552 221 roubles.

La vente produisit au contraire la jolie somme de 3 millions de roubles. Mirsoeff seul en avait acquis pour 1 087 209 roubles ; Cocoreff et Goubonine pour 957 032 roubles.

La lutte entre ces amateurs fut âpre au point que les 17 groupes de Balachani se répartirent entre six concurrents seulement : Mirsoeff, Cocoreff et Goubonine, Becendorff, la Société Chalafi, la Société Saoutchanski.

Les autres lots s'en allèrent à vil prix. C'est ainsi que les riches terrains de Bibi Eibat furent adjugés à Tagieff-Carsicoff, au prix de 2 000 roubles. Soubaloff en acheta d'autres à 18 000 roubles. Vingt ans après, ces terrains avaient acquis une valeur mille fois plus forte.

Dès le 1^{er} janvier 1873, l'industrie du pétrole au Caucase reprenait un essor nouveau. Les terrains de Balachani deviennent méconnaissables. Là, où on ne voyait que deux derricks, on en voit qui s'élèvent comme par enchantement. On augmente le nombre de puits forés et la machine à vapeur y fait retentir ses premiers sifflements aigus.

ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU 109

De l'étranger arrivent les ingénieurs et les contre-maitres, qui, devant des dispositions de terrains nouvelles, se voient obligés de modifier et d'adapter leur système de travail et en sortent à leur honneur.

Les ateliers pour la construction et la réparation des machines s'édifient. Et la production des mines va sans cesse grandissante. Le tableau suivant donne une idée du mouvement :

Années	Puits forés	Puits ordinaires	Petrole brut en pouds
1872	2	415	1 395 114
1873	17	158	3 903 886
1874	50	185	4 702 343
1875	65	170	5 353 043
1876	101	62	9 756 193
1878	301	—	9 895 125

Avec l'augmentation de la production, le prix du pétrole brut tombe, en 1873, à 30 kopecks le poud. C'est alors que se produit un phénomène d'une importance capitale : sur un terrain appartenant à la Société Chalafi, jaillit une fontaine de pétrole. On fut forcé de le recueillir dans de véritables lacs sur lesquels on voulut même organiser des parties de canotage, lors de l'arrivée du grand-duc Michel.

Le marché ne put résister à un tel envahissement de produits.

De 30 copecks, les prix descendirent à 2 kopecks le poud (16 kilogrammes). Beaucoup d'industriels durent cesser le travail et une crise financière sévit à Bacou.

On continuait cependant à forer de nouveaux puits, chacun espérant rencontrer une nouvelle fontaine naturelle.

De petites sociétés se constituèrent, achetant de petites parcelles.

Les prix des terrains haussèrent. De 1875 à 1876, des terrains, dont l'hectare valait 1 000 roubles, se vendaient 24 000 roubles.

Il n'est pas aisé de se représenter les produits récupérés par les premiers acheteurs de terrains de 1872. Par exemple, la Société Saoutchasniki, fondée en 1872, au capital de 46 000 roubles divisé en 23 obligations de 2 000 roubles, portait son capital à 100 000 roubles en 1877, grâce à ses plantureuses réserves sur les bénéfices de cette même année, les actionnaires se partageaient 79 000 roubles de profit net, soit 171 0/0 du capital initial.

Au point de vue purement technique, l'industrie ne progressait guère. Les fabricants s'occupaient surtout de produire beaucoup, sans trop tenir compte de la qualité. Les résidus de la distillation étaient brûlés comme non-valeur ; les restes de la purification par les alcalis et les acides, étaient jetés.

Il est vrai de dire que l'impôt était très gênant. Il se percevait d'après le volume des appareils distillatoires. Il était de 15 kopecks par poud. Quand un industriel voulait introduire dans son usine un appareil nouveau, le fisc, ignorant, le lui interdisait, craignant que ce ne fût un moyen de frauder. Nobel, voulant obtenir des huiles de machines, se vit refuser le droit de procéder à des essais.

Djaceli, rapportant de l'étranger l'appareil Marbene pour la production des huiles légères, dut abandonner son projet. Tavrissif désirant pratiquer la distillation fractionnée et en série en fut empêché.

Aussi longtemps que le pétrole américain n'abondait pas sur le marché russe, les pétroles du Caucase s'écoulaient facilement, les Américains devant du reste payer un droit d'entrée de 55 kopecks en or par poud.

Le centre principal du commerce était Nijni-Novgorod.

L'augmentation de la production en pétrole brut amena aussi une surproduction en pétrole de lampe et les distillateurs subirent à leur tour une crise intense. Voici comment tombèrent les prix du pétrole distillé.

En 1871	4,0 roubles le poud
1872	3,5 » »
1873	2,5 » »
1874	1,75 kopecks »

Beaucoup de distilleries, ayant besoin de crédit, durent liquider.

L'argent était rare et ne se prêtait pas à moins de 20 0/0.

Les industriels, émus, constituèrent un comité chargé de trouver les remèdes à la situation. On réclama la suppression de l'impôt, et une forte taxe à la douane sur le pétrole américain.

Ce fut chose admise par l'État en 1877, mais il perdait de ce chef 250 000 roubles par an. L'industrie allait se relever.

III. — LES FRÈRES NOBEL ET LE PÉTROLE

Déjà après la crise de 1874, les prix se relevèrent un peu et les affaires reprirent. A Nijni-Novgorod, le poud se vendait, en 1875, à 2 roubles ; en 1876, à 3,75 r., pour redescendre à 2 roubles en 1877. La production, en effet, allait grandissant ; le pétrole américain ne pouvait plus, à cause des droits, faire la concurrence au pétrole russe, les industriels produisaient, produisaient sans cesse, indifférents à la la qualité, comme nous l'avons déjà dit. Rappelons aussi que cette année-là le gouvernement avait aboli l'impôt.

Les industriels travaillaient donc beaucoup, mais mal. Il leur manquait des connaissances techniques ; le protectionnisme dont ils jouissaient ne faisait des adversaires tacites de tout progrès. A l'exception des usines Mirsoeff et Carcicoff, on ne voyait que de petits établissements. On en comptait 200 en 1870, utilisant chacune en moyenne des cornues de 200 pouds seulement.

La production pendant les années 1870 à 1880, ne dépassait jamais 100 000 pouds par jour de pétrole raffiné ; la moyenne était de 60 000 pouds. On les conservait dans des fossés rudimentaires.

110 ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU

Les frais de transport étaient énormes. On versait le produit dans des sacs en cuir que de lourds attelages à bœufs transportaient des puits aux usines. Ce transport revenait à 5-8 kopecks par poud. Quand Nobel proposa d'installer des conduites (pipe-lines), on lui rit au nez.

En 1877 pourtant, les propriétaires demandèrent au Gouvernement l'autorisation de construire un chemin de fer à leur compte. L'Etat refusa.

Le pétrole distillé était mis en tonneaux de 25 pouds coûtant de 10 à 12 roubles pièce, et de nouveau des attelages de bœufs devaient les conduire sur les marchés. Pour Astrakhan, cela coûtait 19 1/2 kopecks par poud ; pour Nijni-Novgorod, 43 et pour Moscou, 91.

En résumé donc, exploitation technique routinière, transports difficiles et onéreux, manque de capitaux et travail en petit, toutes causes empêchant le pétrole russe d'envahir le marché européen.

Deux hommes cependant, experts en matière financière, doués d'un bel esprit d'initiative et d'une activité dévorante, sachant aussi voir les choses en grand, devaient faire de cette industrie, qui végétait sous plusieurs rapports, l'une des plus importantes de la Russie. Nous avons cité les frères Nobel, Robert et Louis.

Robert Nobel, arrivé à Bacou en 1874, pendant la première crise pétrolifère, installa une petite usine. Voyant du premier coup-d'œil l'admirable champ d'action ouvert devant lui, il fit venir son frère Louis. Celui-ci modifia d'abord les moyens de transport en construisant la première pipeline, conduite en fer allant des terrains d'exploitation à la distillerie.

Les concurrents, restés d'abord sceptiques, les imitèrent bientôt. Il y a actuellement 38 pipelines à Bacou et leur longueur totale est de 390 kilomètres. Une partie sert de conduite d'eau, l'autre pour le pétrole.

En 1900, elles ont déversé 427,7 millions de pouds de pétrole brut.

Le transport d'un poud de Balachani à l'usine revient aujourd'hui à 1/4 de kopeck.

Embarassé par le même mode de transport sur les marchés du pétrole distillé, Nobel imagina, en 1878, de lancer sur la mer Caspienne des bateaux spéciaux. Le premier bateau-réservoir « Zoroastre », flottait en 1878. Après dix ans sur la mer Caspienne, on voyait 30 bateaux-réservoirs à vapeur ; en 1900, il y en avait 134 à vapeur et 212 à voiles. Ils étaient construits en fer et en acier.

Nobel en lançait également une flotille sur le Volga ; actuellement, on y voit 1594 barges ordinaires et 84 en fer.

Le transport jusqu'à Nijni descendit de 43 kopecks à 12 kopecks par poud. Le pétrole de lampe s'y vendait du coup, et grâce aussi à la diminution des taxes, 70 à 80 kopecks moins chers.

Louis Nobel fut le premier encore à imaginer les wagons-citernes, expédiés ensuite facilement vers Varsovie, Moscou et Saint-Petersbourg. Il améliora le système de réservoirs, il agrandit considérablement son usine, il employa les plus nouveaux procédés et se trouva bientôt en état de lutter contre les produits américains.

Nobel fonda en Allemagne, au capital de 1 500 000 marcs, la Société « Deutsche-Russische-Naphta-Import-Gesellschaft ».

Peu après, il en constituait une autre en Autriche.

Le premier, encore, il songea à utiliser le résidu de la distillation, la masoute, comme combustible. L'influence de ces deux hommes a donc été décisive sur l'industrie du pétrole en Russie.

En 1889, de nouvelles grandes usines s'édifièrent. Celle de Rotschild construite par la Société « Caspico-Thermomorskoe, et celle de Chibàeff, Tagieff, etc.

Et maintenant quelques chiffres, pour fermer ce chapitre, nous diront les résultats de l'initiative due aux frères Nobel :

Années	Pouds de pétrole brut extrait	Puits forés existant	Ouvriers
1879	21 millions	251	1 800
1885	115 »	344	5 800
1890	226 »	704	6 415
1895	377 »	899	5 401
1896	386 »	1 072	8 176
1897	421 »	1 316	10 952
1898	486 »	1 760	13 705
1899	525 »	2 319	16 896
1900	600 »	2 800	21 253

Le tableau suivant donne une idée des capitaux consacrés aux installations des puits d'extraction :

Années	Nombre de sagènes (1 ^m ,40) forées	Prix par sagène	Totaux en roubles
1891	19 980	200	4 000 000
1892	11 670	250	2 917 000
1893	10 980	250	2 745 000
1894	12 859	300	3 214 000
1895	20 864	300	6 260 000
1896	28 126	300	8 437 000
1897	39 841	300	12 000 000
1898	57 511	300	17 253 000
1899	81 823	300	24 500 000
1900	83 140	300	25 000 000

ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU 414

Pendant ces dix ans, on a extrait 3 157 millions de pouds de pétrole. On peut estimer à 170 millions de roubles les frais totaux d'extraction qu'ils ont occasionnés.

Actuellement, il y a 146 sociétés réparties aux divers districts.

En 1900 à Balachani . . .	379 hectares ont donné . . .	124 680 087 pouds de pétrole brut
à Sabountchi . . .	275 » . . .	251 634 159 » » »
à Pamani . . .	75 » . . .	114 835 986 » » »
à Bibi-Eibat . . .	158 » . . .	109 207 063 » » »
à Binagati . . .	19 » . . .	406 517 » » »

soit plus de 600 millions de pouds.

IV. — DISPARITION DES PETITES EXPLOITATIONS

Nous avons parlé au chapitre II de la vente par l'Etat, en 1873, de 170 hectares de terrains pétrolifères et de la distribution à de hauts personnages de 142 autres hectares. Jusqu'en 1896, le Gouvernement laissa indemne plus de 5 500 hectares, pris anciennement aux paysans. Mais cependant, à côté de ces terrains, il en existait appartenant à des particuliers qui ne les exploitaient pas.

Les industriels passèrent avec ces propriétaires d'étranges contrats, stipulant par exemple la défense de forer des puits, moyennant une somme de 10 à 20 mille roubles, de la sorte, des terrains où ne se voyait pas un puits, atteignaient des prix considérables. A Binagadi, un hectare qui valait 4 000 roubles en 1897, en coûtait 15 mille en 1900. A Salra, on les vendait 25 à 35 mille roubles.

Ces prix haussaient encore quand l'Etat annonça la mise en vente de nouveaux terrains.

De 1896 à 1900, le Gouvernement céda, à bail, plus de 394 hectares. Les locataires devaient à l'Etat une redevance variant de 0,72 kop. à 12, par poud de pétrole brut extrait. Si nous calculons quelle était de la sorte la redevance versée à l'Etat, par hectare, nous trouvons en moyenne : à Bibi-Eibat, 24 000 roubles ; à Sabountchi, 17 000 roubles ; à Balachani, 5 000 roubles par hectare. Les anciens acquéreurs, au contraire, devaient seulement 100 roubles par hectare.

Les frais généraux d'extraction augmentent donc beaucoup pour les nouveaux concessionnaires, sans compter que les forages doivent se faire plus profondément. Les petits exploitants ne peuvent résister à la concurrence et se voient obligés, ou de liquider, ou de s'associer.

Jusqu'en 1895, sur les 120 exploitations de Bacou, 4 seulement appartenaient à des sociétés d'actionnaires. En 1898, il y en avait déjà 8 nouvelles. Depuis lors, en deux ans, une foule d'autres se sont constituées, avec des capitaux russes ou étrangers.

Le tableau suivant est très significatif, quant à la difficulté pour les petits de s'installer et surtout de résister. Il établit nettement cette concentration des capitaux et de la production qui s'est, du reste, dessinée pour bien d'autres industries.

En 1890, sur 11 exploitations commencées, 8 ont résisté jusqu'en 1900	
1891, » 22 » » , 10 » »	
1892, » 6 » » , 2 » »	
1893, » 2 » » , 1 » »	
1894, » 6 » » , 2 » »	
1895, » 6 » » , 1 » »	
1896, » 10 » » , 4 » »	
1897, » 19 » » , 13 » »	
1898, » 28 » » , 17 » »	
1899, » 39 » » , 36 » »	
Total . . 149	94

Nous ne pouvons passer ici sous silence les industries accessoires de la région, se rattachant directement à l'exploitation des mines. En 1900, il a été brûlé à Bacou 70 millions de pouds de pétrole comme combustible pour les chaudières et les machines situées sur place. Peu à peu même, on substitue l'électricité à la vapeur. La plupart des forages se font actuellement à l'électricité. Une grande usine centrale vient de s'édifier pour distribuer le courant aux dynamos des particuliers.

De grandes fabriques de machines existent déjà, telles celles de la Société « Caspienne », de MM. Chaticoff, Bekendorff, etc.....

Jusqu'en 1897, on était obligé de demander à l'étranger les fils de fer nécessaires aux forages. On les payait à raison de 16 à 18 roubles le poud. Actuellement, l'usine « Alibecoff » fournit les mêmes qualités à raison de 12 roubles. Signalons encore la grande briqueterie « Atalac ».

Enfin, disons quelques mots des ouvriers des mines pétrolifères. Le personnel directement employé, ingénieurs, surveillants et travailleurs, compte, en 1901, 26 637 personnes. Voilà la progression qu'a suivie ce chiffre :

En 1898.	13 705 personnes
1900.	16 896 »
1900.	21 255 »
1901.	26 637 »

Il existe aussi des sociétés dont le but est le forage des puits. Ces entreprises occupent à peu près 6 000 ouvriers. En dehors des personnes occupées dans les distilleries, il y en a donc, à Bacou, près de 33 000 ouvriers travaillant à l'extraction du pétrole brut.

Les salaires ne sont pas considérables, en moyenne 268 roubles (710 francs) par an. En tout, en 1900,

142 ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU

il a été payé 8 millions de roubles en salaires. Les ouvriers ont droit à quelques primes à l'occasion de certaines fêtes et pour des travaux supplémentaires.

La plupart d'entre eux sont logés dans de véritables taudis, mais là, plus qu'ailleurs, les difficultés de l'émancipation et du relèvement des classes pauvres sont nombreuses et importantes.

V. — LES DISTILLERIES

Après avoir passé en revue l'origine, le développement progressif et la situation actuelle des mines de pétrole brut, il convient d'aborder le second point de cette étude, celui qui concerne les raffineries donnant l'huile de lampe.

En 1880, dans la région de Bacou, il y avait 195 usines donnant 8 millions de pouds par an d'huile de lampe. En 1890, 148 usines ont livré à la consommation 68 millions de pouds de pétrole raffiné et 4,5 millions de pouds d'huile de machine. En 1900, 74 usines ont produit 124 millions de pouds de pétrole et 14 millions en huile de machine. Le tableau suivant nous renseigne sur le nombre des usines et leur fabrication.

	Années				
	1893	1894	1898	1899	1900
Il y avait pour le pétrole de lampe.	61 usines	59	42	40	53
» » l'huile de pétrole	14 »	15	13	13	18
» » l'huile de machine	6 »	1	3	4	3
» » le benzène	2 »	2	4	4	4
» » le goudron	2 »	2	2	2	2
Totaux	85 usines	79	64	63	80

La production moyenne d'une usine était, en 1891, de 685 000 pouds de distillat; en 1894, elle atteignit 2 millions. L'influence des grands capitaux a été considérable: Ainsi, 6 usines qui, en 1899, produisirent 5 millions de pouds de pétrole de lampe, en distillèrent, en 1900, 62,66 millions. Et de même que pour les petites exploitations minières, les petites usines ont de jour en jour la vie plus dure. Il faut qu'elles atteignent une production annuelle de 500 000 pouds pour pouvoir soutenir la lutte.

Les procédés de fabrication se perfectionnent sans cesse; en 1900, il existait 787 cornues qui ont distillé 119,5 millions de pouds de pétrole. Voici, du reste, une idée du développement qu'a pris cette industrie de la distillation.

Années	Pétrole de lampe en pouds	Huile de machine	Benzène	Résidus combustibles
1891	74,3 millions	5,5	0,9	103,7
1892	78,5 »	5,8	0,5	117,3
1893	85,6 »	6,2	0,7	143,5
1894	66,0 »	7,0	0,7	174,6
1895	87,8 »	7,2	1,1	175,9
1896	88,1 »	8,7	1,0	207,4
1897	89,6 »	9,3	1,2	224,4
1898	92,0 »	10,7	1,4	238,6
1899	110,4 »	11,8	1,4	231,0
1900	119,5 »	13,2	2,2	287,3

Un fait saute aux yeux, à l'observation de ces données. Tandis que la production en pétrole raffiné a augmenté de 62 % en dix ans, celle de la masoute (résidus employés comme combustible) a progressé de 180 %. Il semble donc que, pour l'industriel, la masoute soit plus productive de profit que le pétrole de lampe. Cela tient à des causes diverses.

L'extension colossale de l'industrie en Russie a rendu plus ferme le marché des combustibles. Or, 6 pouds de masoute remplacent 10 pouds de houille, quant à la quantité de calorique productible.

A Moscou, on paie le charbon de terre à 30 kopecks le poud, ce qui fait 3 roubles pour les 10 pouds. La masoute coûte 35 kopecks le poud, ce qui donne 2,70 r. pour les 6 pouds. Il y a donc économie, sans compter la plus grande facilité de l'emploi de la masoute.

D'un autre côté, l'impôt que l'on perçoit de nouveau sur le pétrole de lampe rend sa vente plus difficile. On comprend donc que l'intérêt des distillateurs consiste à réduire la production en huile de lampe et à augmenter les résidus combustibles.

L'acide sulfurique nécessaire à la purification du pétrole brut venait d'abord de l'étranger. En 1880, Chibaeff établit la première fabrique à Bacou. Deux années après surgit l'usine des frères Nobel. Mais les distillateurs restèrent quand même tributaires de l'étranger jusqu'en 1885, lors de la mise en marche de la fabrique de Scvortsoff.

Enfin, peu après, on essaya de régénérer l'acide sulfurique des résidus; ensuite on se servit du soufre de Sicile et en 1899, Nobel, à Elisabethopol, tira parti des Chalcopyrites.

En 1899, on a produit à Bacou 1 250 000 pouds (16 kilogrammes) d'acide sulfurique et 180 100 de soude caustique.

ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU 113

L'expédition vers l'Orient se fait dans des caisses en fer-blanc, placées par couples dans des caisses en bois. A Batoum, cinq mines produisent annuellement 12 500 000 caisses.
Le nombre des employés et ouvriers attachés aux raffineries est d'environ 4 000. La distillation continue nécessite en somme peu de main-d'œuvre.

VI. — L'IMPORTANCE CROISSANTE DES RÉSIDUS

Avant la construction du chemin de fer Bacou-Batoum (1883), on ne pouvait guère expédier le pétrole à l'étranger. Il était transporté par la mer Caspienne vers Astrakhan, pour le marché russe. Celui-ci reçut :

En 1877	4,7 millions de pouds
1881	11,5 »
1885	20,0 »
1887	24,8 »

L'amélioration des moyens de transport intérieur contribua beaucoup à ce développement incessant de la vente en Russie.

Les prix subirent, pendant cette période, une baisse continuelle. A Saritsine, ils étaient :

En 1877	1,85 roubles le poud
1878	1,15 »
1879	0,75 »
1882	0,50 »

Mais en 1888, le ministre des finances Vichnégradski frappa le pétrole de lampe consommé en Russie d'un impôt de 50 kopecks par poud. En 1892, la taxe atteignit même 60 kopecks.
La vente en Russie s'en ressentit considérablement. Le tableau suivant met ce résultat des impôts très bien en évidence.

Années	Millions de pouds employés en Russie	Prix à Bacou	Pétrole de lampe exporté à l'Etranger
1883.	11,8	—	2,4
1888 (impôt : 50 kopecks)	24,0	30,0 kopecks	30,0
1890.	26,9	19,0 »	44,1
1891.	30,8	10,0 »	45,1
1892 (impôt : 60 kopecks)	30,6	7,0 »	48,2
1893.	35,9	6,0 »	50,0
1894.	29,2	5,6 »	43,3
1895.	28,4	13,7 »	51,6
1896.	30,7	13,3 »	53,3
1897.	35,6	12,0 »	50,4
1898.	33,7	15,4 »	54,6
1899.	31,2	22,7 »	70,4
1900.	—	22,5 »	72,9

Tandis que l'exportation à l'étranger se trouve doublée, la consommation intérieure reste stationnaire. Si nous considérons dans divers pays la quantité de pétrole utilisé par tête d'habitant, nous voyons mieux encore l'effet déplorable de l'impôt. Ces chiffres de consommation par habitant sont donnés en fountes (le poud = 16 kilogrammes = 40 fountes). Le founte vaut donc 400 grammes, moins d'un demi-kilogramme.

Années	En Russie	Allemagne	Angleterre
1891.	10,14 fountes	30,9	24,13
1892.	9,92 »	35,8	24,32
1893.	11,73 »	36,7	28,15
1894.	9,86 »	37,3	31,31
1895.	10,07 »	38,2	31,16
1896.	11,14 »	40,3	33,50
1897.	11,15 »	41,6	29,34
1898.	11,94 »	40,8	39,75
1899.	13,02 »	40,7	42,09
1900.	12,78 »	41,5	41,82

On peut voir que malgré la baisse des prix à Bacou même, l'impôt de 60 kopecks empêche le développement de la vente en Russie. Les crises ont souvent cela de bon, qu'elles mettent les produits à des prix très bas. Mais ici, ce résultat même ne peut être atteint. Le poud de pétrole est toujours plus cher à Nijni qu'à Londres.

Le rapport de l'impôt au Gouvernement n'augmente guère non plus. Il était :

En 1889, de	9 298 024 roubles	En 1895, de	19 788 112 roubles
1890, de	10 567 743 »	1896, de	20 924 775 »
1891, de	10 174 758 »	1897, de	22 807 334 »
1892, de	12 929 195 »	1898, de	23 453 500 »
1893, de	16 369 215 »	1899, de	26 154 909 »
1894, de	18 928 657 »	1900, de	25 907 000 »

114 ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU

Par contre, si la consommation de l'huile de lampe ne subit point de progrès, l'utilisation des résidus comme combustibles s'étend de jour en jour. La masoute fait une concurrence assez sérieuse aux houilles. Voici les quantités de l'un et l'autre combustibles qui ont été employés en Russie même.

	Houilles	Masoutes		Houilles	Masoutes
En 1880	314 784 000 pouds	7 000 000 pouds	En 1891	474 697 000 pouds	102 400 000 pouds
1881	519 250 000 »	9 300 000 »	1892	511 863 000 »	116 800 000 »
1882	330 193 000 »	12 600 000 »	1893	569 532 000 »	143 500 000 »
1883	342 798 000 »	12 200 000 »	1894	634 421 000 »	143 600 000 »
1884	339 921 000 »	28 500 000 »	1895	665 039 000 »	180 400 000 »
1885	360 577 000 »	35 600 000 »	1896	720 918 000 »	185 600 000 »
1886	379 393 000 »	35 700 000 »	1897	841 696 000 »	221 700 000 »
1887	376 778 000 »	41 500 000 »	1898	937 407 000 »	242 400 000 »
1888	416 593 000 »	58 500 000 »	1899	1 126 711 000 »	244 400 000 »
1889	503 675 000 »	88 600 000 »	1900	1 271 826 000 »	263 000 000 »
1890	461 368 000 »	97 100 000 »			

En ajoutant à ces 263 millions de pouds de masoute, plus de 40 000 000 de pouds de pétrole brut, également exporté, de Bacou vers la Russie, comme combustibles, et en tenant compte aussi des 70 millions de pouds brûlés sur place, nous voyons que 373 millions de pouds de pétrole brut et de masoute ont remplacé pour le chauffage 625 millions de pouds de houille ou 5,5 mil. de sagènes cubiques de bois (1,40 m. c.).

Ainsi s'explique donc la tendance actuelle des industriels à laisser comme résidus 85 % du produit brut. Ci-après, en millions de roubles, les produits bruts de la vente de masoute et de pétrole raffiné.

	Masoute	Pétrole raffiné		Masoute	Pétrole raffiné
En 1892	1,76	6,05	En 1897	18,47	10,72
1893	3,01	5,74	1898	26,42	14,27
1894	7,55	5,08	1899	33,06	25,94
1895	11,18	13,41	1900	43,02	33,14
1896	13,87	16,58			

Les revenus du masoute dépassent donc ceux du pétrole raffiné.

VII. — L'EXPORTATION

Nous avons relaté déjà qu'en 1900, 40 millions de pouds de pétrole brut furent exportés de Bacou en Russie, mais ce produit est aussi expédié en France et en Autriche (1 million de pouds en 1900); sous cette forme brute, en effet, le pétrole ne subit aucun droit d'entrée.

L'huile de machine, autre produit de la distillation partielle, a été envoyée en Russie, en 1900, à raison de 4 millions de pouds et à l'étranger, à raison de 10,8 mil.

Le tableau suivant indique la marche des exportations vers les pays étrangers à la Russie.

Années	Pétrole raffiné	Huile de machine	Masoute
1891	45 123 400 pouds	5 060 100 pouds	3 166 200 pouds
1892	48 222 000 »	6 192 800 »	2 549 400 »
1893	50 017 500 »	6 337 200 »	3 251 200 »
1894	43 299 200 »	6 484 800 »	3 336 400 »
1895	51 622 200 »	7 638 500 »	3 324 300 »
1896	53 167 000 »	7 383 400 »	3 060 600 »
1897	50 392 800 »	8 899 800 »	3 842 800 »
1898	54 609 000 »	9 246 000 »	3 317 000 »
1899	70 380 000 »	10 236 000 »	3 780 000 »
1900	72 904 500 »	10 865 300 »	4 777 200 »

Si nous plaçons ces données en regard des chiffres de l'exportation américaine, nous constatons que de 1893 à 1900, la vente des pétroles de Bacou, à l'étranger, a passé de 53 millions de pouds à 73 000 000, tandis que l'Amérique augmentait seulement sa vente de 129 millions à 134 millions de pouds.

Ce développement continu est dû surtout à l'intervention, à Bacou, des grands capitaux.

Dès 1885, Rotschild y fit son apparition en achetant les exploitations de Policheswiski. L'année suivante, il faisait une première expédition pour l'Autriche et pour Londres.

Et, peu après, on envoyait le pétrole en Turquie et en Orient.

Le chemin de fer de Bacou-Batoum possédait seulement alors 600 wagons-citernes. L'Etat, malgré des demandes réitérées des industriels, ne voulut en ajouter que 250 nouveaux.

Rotschild sollicita alors le droit pour les particuliers de placer leurs propres wagons-citernes sur la voie. Cette autorisation fut accordée, Rotschild fit construire 300 wagons et prêta des fonds aux industriels qui en firent construire à leur tour plus de 1 500.

116 ÉTUDE HISTORIQUE ET STATISTIQUE SUR L'INDUSTRIE PÉTROLIFÈRE DE BACOU

chaque poud de pétrole extrait, d'une taxe de 1/10 de kopeck, dont le produit devait couvrir les frais des Congrès.

En 1890, le VII^e Congrès décida d'employer l'argent ainsi recueilli à plusieurs œuvres :

- 1^o Construction de routes modernes des mines à la Ville ;
 - 2^o Erection d'un hôpital pour les employés et les ouvriers, et son entretien ;
 - 3^o Construction d'une école et entretien ;
 - 4^o Organisation d'une meilleure police ;
 - 5^o Etablissement d'un dépôt d'appareils en prévision des incendies ;
 - 6^o Organisation de la statistique ;
 - 7^o Installation d'appareils permettant de régler les fontaines pétrolifères et achat d'instrument de repêchage des pièces brisées lors des forages ;
 - 8^o Elévation d'un grand réservoir comme pour le pétrole brut ;
 - 9^o Recherches nouvelles de mines de pétrole ;
 - 10^o Assurer la tenue régulière des Congrès.
- Les revenus employés dans ces circonstances furent :

En 1895, de . . .	193 856 roubles 05 kopecks		En 1898, de . . .	581 885 roubles 67 kopecks
1896, de . . .	220 792 » 38 »		1899, de . . .	599 159 » 37 »
1897, de . . .	386 818 » 68 »		1900, de . . .	1 037 460 » 59 »

Suivant les estimations du XV^e Congrès, tenu en 1891, les dépenses de cette année seront de 1 953 463 roubles. D'autre part, l'impôt de ce chef a été élevé de 1/10 de copeck à 1/5 par poud.

La dépense la plus considérable concerne les hôpitaux, ambulances et les pharmacies.

En 1900, ils ont coûté 241 000 roubles. Il y a en tout 240 lits, dont 146 en moyenne furent occupés quotidiennement. Les soins sont gratuits pour les employés et ouvriers.

L'association a son journal *Neftjanol Delo* (l'industrie pétrolifère) et un bureau de statistique dont le rôle a été très important.

Pour les écoles, on a dépensé, en 1900, plus de 32 500 roubles. De plus, on parle d'ériger des maisons de réunion.

Les 62 % des ouvriers sont assurés contre les accidents, à des sociétés d'assurances, mais par les industriels, tandis que les autres industries russes, à ce jour, ont assuré leur personnel dans une proportion de 10 à 20 %, tout au plus.

Ce système même d'assurance aux Compagnies spéciales ne donnant pas d'assez fortes indemnités, le Congrès a décidé de verser, à une caisse spéciale des accidents du travail, 8 % de la valeur totale des salaires payés.

CONCLUSION

En parcourant cette petite étude historique et statistique, on peut voir avec quelle rapidité s'est constituée cette importante industrie du pétrole. En moins de trente ans, on parvint à la suppression du monopole de la concession des terrains de l'Etat à un même individu et à la disparition de l'impôt qui entravait tout progrès.

La qualité des produits s'est considérablement améliorée et les moyens de transport ont évolué du rustique sac en cuir porté à dos d'animal jusqu'aux wagons-citernes et aux bateaux à vapeur-réservoirs, de la mer Caspienne.

Les vieux puits ordinaires ont fait place aux puits forés, innombrables. Des chemins de fer se construisent ; un vrai réseau de pipe-lines couvre la région d'une largeur totale de 400 kilomètres. Six mille wagons-citernes sur la ligne de Bacou-Batoum, une vraie flotille employée à l'exportation.

A côté des raffineries, s'édifient des fabriques de machines, d'appareils, etc... En somme, près de 40 000 ouvriers sont occupés par cette seule industrie, sans compter plus de 10 000 personnes employées par les transports.

Les progrès sont si considérables que la lutte s'engage contre les produits américains pour aboutir à cette entente mondiale : « Consolidated Petroleum Company ».

Le rétablissement de l'impôt et diverses redevances fournissent à l'Etat, bon an, mal an, près de 40 000 000 de roubles de revenu.

Les résidus acquièrent peu à peu une importance considérable. Le masoute sert à chauffer la flotte de la mer Caspienne et du Volga, et beaucoup de machines des chemins de fer et des usines.

Enfin, une industrie semblable ne s'établit pas dans une région, avec ses employés, ses ingénieurs et ses négociants, sans apporter au peuple plus de culture intellectuelle et des vues nouvelles sur le monde civilisé.

ÉCLAIRAGE

Historique de l'invention de l'incandescence par le gaz.

Par M. Auer de Welsbach.

(Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1901, p. 661)

En 1880, je m'occupais de la chimie des terres rares. Les phénomènes remarquables que plusieurs de ces terres offrent lorsqu'on les porte à une température élevée, dans la flamme, avaient excité au plus haut point mon intérêt. Un corps, en particulier, que les chimistes nomment erbine, se comporte, dans la flamme, d'une façon tout à fait singulière. Il ne devient pas, comme les autres corps, lumineux en émettant des radiations blanches ou jaunes, mais bien des radiations vertes. La science n'a pu donner encore l'explication de ce remarquable phénomène. Ce fait, intéressant et étonnant au plus haut point, peut être comparé aux observations récemment faites sur le rayonnement du polonium, par exemple.

Je rappelle ce phénomène parce qu'il m'a vivement intéressé et fut, ainsi, le point de départ de ma découverte. Le spectre que donne cette terre n'est pas continu, c'est un spectre à bandes comme le donnent très peu de solides.

L'observation de la lumière émise par les terres rares portées à l'incandescence était très importante pour l'étude de ces composés. Mais les petites perles qu'on obtient facilement sur des fils de platine ne sont pas propres à la production de spectres très lumineux. Je me proposais donc de disposer les terres dans la flamme de telle sorte que l'émission fût plus intense. Je pensais, tout à fait par hasard, à imbiber du coton avec les solutions des sels de ces corps et à calciner ensuite. Il semblait probable que cette expérience ne réussirait pas et que le squelette formé par les terres après combustion du coton ne présenterait aucune cohérence. Ce fut, cependant, un succès. Les terres conservèrent la forme du coton. Quand je rendis, peu après, visite à mon maître Bunsen, à Heidelberg, et quand je lui expliquai comment je façonnai ces composés, le vieux savant secoua la tête et dit qu'il lui semblait très invraisemblable qu'on put ainsi obtenir une masse cohérente d'oxyde. Je me souviens encore avec plaisir de l'étonnement de son visage lorsque je pus lui montrer comment j'obtenais mes manchons.

Au cours de ces recherches pour donner aux terres une structure appropriée à leur émission lumineuse, je remarquai un composé dont le pouvoir émissif très considérable était alors peu connu, par le fait, comme je l'ai dit qu'on n'étudiait ces substances que sous forme de petites perles. Ce composé était l'oxyde de lanthane, c'est lui qui me donna l'idée d'utiliser les terres rares à la production en grand de lumière.

Le manchon d'oxyde de lanthane était parfait, mais je trouvais là ma première désillusion. Je partis quelques jours du laboratoire en enfermant soigneusement le manchon, lorsque je revins il était réduit en poussière. Je répétais l'expérience avec le même résultat. L'oxyde de lanthane se réduisait toujours en fine poussière. La première joie avait été courte.

Je pensais alors à rendre l'oxyde de lanthane, dont j'avais absolument reconnu les propriétés émissives, plus stable en le mélangeant avec un composé qui attirât moins facilement l'humidité et l'acide carbonique de l'air. J'expérimentai d'abord sur la magnésie. J'avais déjà reconnu l'importance de l'extrême division et du mélange intime des corps à calciner. La pulvérisation doit être intégrale et j'ai nommé ces mélanges mélanges moléculaires. Quand on mélange les corps de cette façon et qu'on les calcine, leurs propriétés subissent des modifications importantes. La magnésie blanche et l'oxyde de lanthane blanc donnent, par calcination, une substance brun foncé. On ne peut plus reconnaître dans le produit les propriétés des composants. Le premier composé utilisable pour l'incandescence par le gaz était formé d'oxydes de lanthane et de magnésium. Il ne tombait pas en poussière à l'air, après calcination. Il donnait déjà une belle lumière; son effet utile n'était cependant pas très grand, c'était à peu près celui d'un brûleur à régénérateur Siemens. Mais il présentait un défaut: au bout de 70 à 80 heures de chauffe, il devenait translucide et vitreux en perdant sa porosité. Finalement donc ce second essai ne réussit pas.

J'examinai de nouveau la question au point de vue chimique: il était évident que la magnésie ne résistait pas suffisamment au feu, qu'elle ne pouvait subir une longue calcination sans se modifier fortement. Je dirigeais mes expériences sur des mélanges à base d'oxyde de zirconium. Les résultats obtenus furent meilleurs. Ce mélange donnait une lumière constante, sa durée, à la flamme, dépassait quelques centaines d'heures. Ce succès m'encouragea de nouveau. A ce moment aussi, j'expérimentais sur l'oxyde de thorium et j'avais été surpris de l'accroissement intense de luminosité présenté par les mélanges qui en renfermaient. Ces expériences montrèrent que certains mélanges moléculaires d'oxydes constituent des alliages, pour ainsi dire, qui émettent une lumière particulièrement intense et constante, lorsqu'ils sont placés en un fin treillis autour d'une flamme.

Je considérais déjà comme un fait certain qu'on pouvait baser sur ces phénomènes un nouveau système d'éclairage plus économique et plus avantageux que l'emploi du gaz dans les flammes éclairantes.

Il faut bien retenir — et c'est là le nœud de l'invention de l'incandescence par le gaz — qu'il ne s'agissait pas de trouver un procédé permettant de donner une forme déterminée à un composé infusible. Cette invention est basée surtout sur le fait, prouvé par de nombreuses expériences, que des mélanges moléculaires de certains oxydes présentent des propriétés qu'on ne peut pas déduire de celles de leurs composants.

Encouragé par tous ces résultats et soutenu par mes expériences, je fus assez hardi pour considérer comme inutiles les efforts faits depuis dix ans dans l'industrie du gaz pour augmenter le pouvoir éclairant de la flamme. Il est évident, en effet, que, le pouvoir émissif de ces composés étant double ou triple du pouvoir éclairant de la flamme, à consommation de gaz égale, il est plus économique de re-

noncer à la flamme éclairante. Il faut se servir d'une flamme non éclairante et très chaude et y porter à l'incandescence ces corps nouveaux.

J'en viens maintenant aux faits connus. Je fis aux représentants de la presse viennoise une courte conférence qui eut lieu dans le laboratoire universitaire de M. Lieben. Les compte-rendus, bienveillants, pour la plupart, qui suivirent mirent le public au courant de mon invention; j'en remercie encore aujourd'hui les journaux. Ce fut même M. Scaps, alors rédacteur à *au Neue Wiener Tageblatt*, qui baptisa cette découverte « lumière à l'incandescence par le gaz ».

Tandis que les uns voyaient avec bienveillance cette invention, d'autres affectaient beaucoup de scepticisme ou s'en moquaient. Je connais un célèbre industriel du gaz qui était alors prêt à parier avec n'importe qui qu'en aucune ville on n'installerait 1 000 becs en une année. Tel autre répondit, comme on cherchait à exciter son intérêt en faveur de la chose : « Je ne puis m'en occuper, mon usine ne prend part qu'aux choses sérieuses ».

Ces réponses n'ébranlaient pas ma confiance. L'incandescence par le gaz trouvait accueil ailleurs et peu à peu donnait lieu à une certaine industrie. Je dus abandonner quelque temps le sujet, mon activité étant réclamée par des contrats et autres actes. Je trouvais, pour continuer le travail, un homme très distingué qui se mit très rapidement à la fabrication du fluide éclairant, comme nous le nommions alors. C'était M. L. Haitinger, actuellement directeur de la *Österreichische Gasglühlicht und Elektrizitätsgesellschaft* dont les travaux sur ce sujet ne doivent pas être oubliés et à qui je suis redevable d'une grande reconnaissance.

Il fit alors la très intéressante observation que les combinaisons du cérium, qui existaient en petite quantité dans la substance, étaient très importantes pour son pouvoir émissif et que, dans certaines conditions, il était avantageux d'élever la teneur en cérium. Il soumit tous les mélanges à des analyses exactes et put ainsi livrer une assez bonne préparation. Je revins ensuite reprendre ces travaux et fis plusieurs centaines d'essais, sans grand résultat, pour augmenter la luminescence des mélanges. L'industrie de l'incandescence par le gaz restait en panne, il se préparait, d'une façon continue, une sorte de stagnation; ceux qui doutaient, au début, élevaient, de nouveau, la voix. Ces temps furent très pénibles pour moi. Les capitalistes trompés dans leurs espérances devenaient impatients et, au lieu de me laisser du temps et de la tranquillité pour travailler, me menaçaient de procès. On suspendit la marche de la fabrique construite quelques années plus tôt à Atzgersdorf. Son armée de chimistes se répandit aux quatre coins du globe, finalement je l'acquis et y restais seul.

La nécessité rend ingénieux. Il fallait arriver à quelque chose. J'expérimentais de nouveau sur tous les corps possibles; en vain; l'incandescence par le gaz ne paraissait pas susceptible d'amélioration.

Au début de mes expériences, j'avais, comme je l'ai dit, dirigé mon attention sur l'oxyde de thorium et remarqué qu'il excitait le pouvoir émissif des autres terres. La lumière des mélanges à base de thorium était intense mais elle ne se maintenait pas. Elle décroissait au bout de 50 ou 60 heures et n'était plus, alors, supérieure à celle des manchons sans thorium. Ce fait étonnant me fit penser que l'oxyde de thorium n'avait pas encore été suffisamment étudié au point de vue scientifique, c'est-à-dire qu'il renfermait quelque substance inconnue des chimistes. Il se trouvait, par hasard, dans les magasins de la fabrique d'Atzgersdorf une certaine quantité de thorine brute. Je me mis à l'étude de cette substance, alors très rare et de grand prix. Bientôt je trouvais quelques méthodes chimiques pour traiter ce composé d'une façon plus facile qu'on ne le faisait alors; entre autres, ces méthodes de cristallisations qui permettent d'obtenir très rapidement purs les sels de thorium. Il se produisit alors un fait curieux: plus le sel de thorium était pur, moins la lumière émise par le manchon qu'on fabriquait avec lui était intense. Je poursuivis ces essais et obtins finalement un manchon qui ne donnait que deux bougies. Je me convainquis, par une analyse exacte, que l'oxyde de thorium qui le composait était plus pur que toutes mes autres préparations. J'en conclus, peut-être un peu hâtivement, que le thorium n'était pas un élément, mais qu'on peut le décomposer. L'examen des eaux-mères montra que le composé réellement lumineux s'y trouvait. La décomposition semblait donc vraisemblable. Dans les eaux-mères des portions les plus pures je ne pus trouver de corps étranger. Des expériences ultérieures me permirent cependant de prouver l'existence de ce composé lumineux. Ce corps, voisin à divers points de vue du thorium et dont les sels sont retenus par les sels de thorium, bien qu'il ne leur soit pas isomorphe, ce corps était le cérium. La synthèse des eaux-mères n'était plus qu'un jeu. Je mélangeai par petites portions une solution de cérium à une solution pure de thorium et j'obtins la lumière éclatante que chacun connaît. Le pouvoir émissif du nouveau mélange était triple, environ, de celui des anciens; et sa durée était aussi plus grande et il ouvrit une nouvelle ère pour l'incandescence par le gaz. Je fis cette expérience avec le plus grand soin; je mesurai la résistance à l'action de l'air et de la flamme et la décroissance du pouvoir éclairant. Au commencement de 1890, je lançai le nouveau mode d'éclairage dans le public.

D'une façon générale les manchons ont conservé cette dernière composition, soit 99 % d'oxyde de thorium et 1 % d'oxyde de cérium.

La valeur de mes brevets était alors tombée à un minimum. Il était grand temps que ces résultats arrivassent si je ne voulais pas perdre les derniers fidèles que j'avais encore. Parmi ceux-ci, je citerai la maison Julius Pintsch, à Berlin, la première aussi qui ait remplacé les manchons tissés par des manchons tricotés, amélioration très importante que j'ai omis de signaler.

D'après le développement de l'incandescence par le gaz, tel que je viens de le décrire, on peut voir que mes travaux n'étaient pas basés sur ceux d'autrui.

Lorsque l'incandescence par le gaz en fut arrivée à ce point, l'ère des procès commença. De nombreuses personnes, après avoir fouillé de vieux volumes pour y trouver quelque chose d'analogue, venaient me citer nombre de choses et de noms dont je n'avais jamais entendu parler. Je tiens à affirmer, à ce sujet, que l'incandescence par le gaz est née à Vienne et que ni moi, ni mes collaborateurs n'avons jamais utilisé les inventions d'autrui. Je pense en avoir donné la meilleure preuve par ce qui précède.

Quant à cette propriété si singulière que possède ce mélange de 99 % d'oxyde de thorium et de 1 % d'oxyde de cérium, on la voit, on l'observe, mais on ne peut l'expliquer. On ne peut déduire ce puissant pouvoir émissif de celui du thorium : il en est presque dépourvu. On ne peut donner aucune base scientifique exacte de cette excitation du pouvoir émissif par le cérium, et je crois qu'on attendra encore longtemps cette explication.

Je ne puis donc donner moi-même cette explication — d'autres plus savants que moi l'ont peut-être aussi tenté — mais je puis indiquer certains faits d'analogie. Ce ne sont que des idées, qui ne sont pas absolument basées sur l'expérience, mais que je veux encore énoncer brièvement.

Voici comment je me représente les choses : Un corps doué de pouvoir émissif, c'est-à-dire susceptible d'émettre une lumière intense lorsqu'il est porté à l'incandescence dans une flamme, est composé d'oxydes infusibles en mélange moléculaire. Le composant principal de ce mélange doit rester intact dans la flamme, tandis que l'autre peut y être facilement réduit et oxydé.

Le rapport pondéral des éléments du mélange doit dépendre de la pression sous laquelle on opère. A la pression atmosphérique, ce rapport est de 1 de cérium pour 99 de thorium ; il pourrait être beaucoup plus grand sous la pression de 100 atmosphères.

Les gaz de la flamme oxydent et réduisent successivement et très rapidement le corps émissif aux endroits où il se trouve dans le manchon. Si les composants du mélange peuvent former une combinaison lorsque l'un d'eux est à un état d'oxydation inférieur ou supérieur, la combinaison doit se détruire brusquement lorsque le corps envisagé passe du degré d'oxydation convenable à l'autre degré. Les terres sont dans un état de division extrême et sont entourées d'un manteau de flamme tantôt oxydante, tantôt réductrice. S'il y a réduction, il y a aussi décomposition, s'il y a oxydation, recombinaison des éléments. Ces réactions peuvent se produire plusieurs millions de fois par seconde. Il se produit des chocs moléculaires qui font naître des oscillations lumineuses de l'éther : le corps devient lumineux.

On peut employer toutes les substances formées suivant ce principe général — sont-elles utilisables techniquement ? cela je le laisserai de côté ; — elles donnent, pour une faible consommation de gaz, une lumière intense. Quand on examine la série de ces corps, dont M. Haitinger a trouvé quelques uns, on observe encore une particularité que présentent, à l'état de sels, les oxydes donnant des mélanges émissifs. Ces sels ne sont pas chimiquement, mais physiquement analogues. Dans un certain sens, ils sont isomorphes, c'est-à-dire qu'ils cristallisent ensemble et forment des sels doubles particuliers, les sels doubles de thorium et de cérium en sont un exemple. Parmi les corps qui sont doués du pouvoir émissif, lorsqu'on les calcine en mélange moléculaire, on peut citer, par exemple, l'alumine et l'oxyde de chrome. Ces composés se comportent comme les oxydes de thorium et de cérium, le pouvoir émissif de ces derniers étant seulement beaucoup plus considérable. L'oxyde de chrome joue le rôle d'oxyde facilement oxydable et réductible, l'alumine celui de support infusible.

L'oxyde de chrome et l'alumine, le chrome et l'aluminium, ne sont pas très voisins au point de vue chimique, ils sont assez éloignés l'un de l'autre (?), ils se combinent pourtant et forment chacun une série de sels doubles isomorphes : les aluns. Un autre cas est l'excitation du pouvoir émissif de la chaux et de la strontiane par l'urane, une autre découverte de M. Haitinger.

De petites quantités d'urane provoquent les mêmes phénomènes avec l'oxyde de thorium. Avec la chaux, le pouvoir émissif du mélange est très considérable et nous avons longtemps pensé à l'appliquer aux arts. Là encore, nous voyons reparaître les mêmes rapports. La chaux est le support infusible, l'oxyde d'urane est le composé facilement réductible et oxydable. Bien que les deux éléments ne soient pas voisins au point de vue chimique, ils forment certaines combinaisons, l'uranocalcite qu'on trouve dans la nature en est un exemple. Leurs oxydes peuvent, comme leurs sels, se combiner et se séparer suivant le degré d'oxydation de l'oxyde envisagé.

Je ne sais si l'on trouvera mon hypothèse plausible. Je l'ai donnée parce que beaucoup de faits parlent en sa faveur et que je ne connais pas d'observation qui lui soient contraire. Peut-être aussi cette explication pourra-t-elle favoriser le développement de l'incandescence par le gaz.

Influence de la teneur en eau sur le point d'inflammation et le point de combustion du pétrole.

Par M. J. Matuschek.

(*Esterreichische Chemiker Zeitung*, vol. IV, p. 209.)

A l'occasion de l'examen d'un pétrole trouble, dont l'aspect laiteux était dû à la présence de gouttelettes d'eau finement divisées, j'ai constaté, avec surprise, que le point d'inflammation, réduit à 760 millimètres de pression et à 15° C., était situé entre 23 et 24° C. et que le point de combustion se trouvait entre 25 et 26° C. En agitant 5 centimètres cubes de pétrole en question avec un volume égal d'acide sulfurique de densité 1,53, il a été possible de constater que l'acide se colorait en brun jaune, tandis qu'un pétrole de bonne qualité ne doit fournir, dans les mêmes conditions, que tout au plus une légère coloration jaunâtre.

Il est certain que la présence de produits de distillation bitumineux abaisse les points d'inflammation et de combustion d'un pétrole. On sait aussi qu'en présence d'eau, la séparation des deux liquides est assez difficile, de sorte que j'ai été amené à penser que la cause des points d'inflammation et de combustion élevés du pétrole à examiner était probablement due à sa teneur en eau.

Pour apporter une preuve expérimentale à cette supposition, il a été fait usage d'un pétrole, dont la densité à 15° C. était de 0,930.

La densité du pétrole de bonne qualité doit osciller entre 0,790 et 0,820 à 15° C. Traité par l'acide sulfurique, comme il a été indiqué plus haut, ce pétrole donnait naissance à une coloration brune. En agitant et chauffant ensuite 5 centimètres cubes de pétrole avec 2 centimètres cubes d'ammoniaque et quelques gouttes de nitrate d'argent, il y avait formation d'une coloration brune, due à une réduction d'argent par les produits bitumineux sulfurés. Le point d'inflammation et le point de combustion, réduits à 760 millimètres de pression et 15° C., étaient respectivement de 21° C. et de 23° C. 50 centimètres cubes de ce pétrole ont été alors agités avec 0,1 cc. d'eau distillée, jusqu'à ce que le mélange fût homogène. Il a été ensuite procédé à la détermination des points d'inflammation et de combustion. Le premier était situé entre 22 et 24° C., le second était de 25° C. 50 centimètres cubes de pétrole ont été traités, de la même manière, par 0,2 cc. d'eau distillée, et les points d'inflammation et de combustion alors obtenus ont été respectivement de 27° C. et de 29° C. Avec addition de 0,3 cc. d'eau, on a obtenu 28° C. et 33,5° C.; 0,4 cc. d'eau les élevaient à 30° C. et à 34,5° C.; 0,5 cc. d'eau — 27° C. et 29° C.; 0,6 cc. d'eau — 28° C. et 30° C.; 0,7 cc. d'eau — 30° C. et 32° C.

Ces faits montrent donc clairement que la teneur en eau d'un pétrole souillé par la présence de produits de distillation bitumineux élève le point d'inflammation et le point de combustion de ce pétrole, et cette élévation dépend de la quantité d'eau en présence.

Ces essais montrent encore que l'élévation régulière des points d'inflammation et de combustion ne se manifeste que jusqu'à un certain degré; la régularité cesse aussitôt qu'il commence à se former dans l'émulsion, pendant l'essai, des gouttelettes d'eau plus ou moins volumineuses.

La formation des gouttelettes d'eau se produisait, avec les trois derniers essais, dans l'espace d'une heure déjà, à la température ordinaire. Après repos de 24 heures, le premier essai seul formait encore une émulsion homogène.

Analyse de tourbe.

Par H. Borntrager.

(Zeits. Anal. Chem., 1900.)

La tourbe de formation récente est de couleur relativement claire et de densité faible; elle diffère beaucoup de la tourbe lourde et foncée, souvent vieille de plusieurs siècles. Toutes deux renferment les mêmes principes, mais dans des proportions différentes. Par exemple, sur 100 parties séchées à 100°, on trouvera :

	Titre	Acide humique	Azote
Pour la tourbe légère.	95-90	5-10	0. 5-1,0
Pour la tourbe lourde.	58-48	40-50	2. 0-2,5

La tourbe légère absorbe largement l'eau, la tourbe lourde ne l'absorbe presque pas. Les méthodes françaises d'analyse ne font pas de différence entre la fibre et l'acide humique et l'auteur pense qu'il est important de doser ces principes séparément lorsqu'il s'agit de tourbe demandée pour l'agriculture ou pour la distillation.

Dans une analyse de tourbe destinée à ces usages, on détermine :

(1) *Humidité* : Une partie finement divisée est séchée à 100° jusqu'à poids constant. La quantité varie entre 10 et 40 %. — (2) *Cire minérale* : La tourbe séchée est extraite avec de l'éther anhydre. Le résultat varie entre 0,5 et 1,0 %. — (3) *Azote* : Par la méthode Kjeldhal. On trouve, généralement, de 0,5 à 2,5 %.

La moitié environ se présente sous forme d'ammoniaque qu'on peut doser en faisant bouillir 1 partie de la tourbe avec une solution concentrée de soude caustique et en recevant l'ammoniaque qui se dégage dans l'acide jaugé. — (4) *Acide humique et fibre* : 1 à 2 grammes sont extraits trois fois en faisant bouillir pendant 1 heure avec 5 grammes de soude et 200 grammes d'eau et on filtre les extraits sur un filtre taré. Après le lavage, le résidu est séché à 105° C. et représente la fibre.

Le filtrat alcalin qui contient l'acide humique est ensuite amené sur un filtre taré (ou sur un tube d'amiante) qui est séché à 105° C., puis pesé. — (5) *Cendre* : Environ 1 gramme est incinéré à l'aide de nitrate d'ammoniaque dans une capsule de platine sans couvercle. La proportion varie entre 2 et 10 %.

Les analyses françaises indiquent les principes constitutifs de la cendre, à savoir : la matière insoluble, la chaux, la magnésie, la potasse et l'acide phosphorique, mais l'auteur estime que cette connaissance importe peu. Il rappelle aussi une méthode rapide pour le dosage de l'acide humique seulement, antérieurement décrite par lui et aussi par Tacke (*Chem. Zeit.*, 1896, 23 et 1893, 174). Une quantité déterminée de tourbe est bouillie avec du blanc d'Espagne en poudre, on évalue l'acide carbonique qui se dégage et on déduit par le calcul la quantité d'acide humique.

Voici les résultats des analyses typiques faites d'après la méthode de l'auteur.

	Tourbe légère près de Hanovre		Tourbe lourde Oldenbourg	
	1	2	3	4
Eau	30,0	29,0	20,0	20,0
Cendre	3,0	3,1	2,8	3,0
Fibre	55,0	54,9	49,0	47,0
Acide humique	12,0	13,0	38,0	30,0
Total	100,0	100,0	109,8	100,0
Azote total	1,1	1,3	1,8	2,0
Azote à l'état d'ammoniaque	0,3	0,4	0,6	0,7

La tourbe employée comme combustible doit, naturellement, être évaluée d'après son pouvoir calorifique.

Production et fabrication de cyanures dans les usines à gaz, par J. BUET (J. Gas. Lighting, 76, 1949, 700-701).

L'auteur décrit le procédé qu'il a imaginé pour extraire le cyanogène du gaz de houille. Un appareil laveur rotatoire, placé à la suite de l'extracteur à goudron, est chargé d'une solution concentrée de sulfate ferreux, sur lequel agissent tout d'abord l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré contenus dans le gaz brut, suivant l'équation $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{AzH}_3 = \text{FeS} + (\text{AzH}^+)_2\text{SO}_4$.

Le sulfure de fer formé fixe alors l'ammoniaque et le cyanogène, et il y a formation d'un ferrocyanure d'ammonium insoluble : $2\text{FeS} + 6\text{AzH}^+\text{CAz} = (\text{AzH}^+)_2\text{Fe}_2(\text{CAz})_6 + 2(\text{AzH}^+)_2\text{S}$.

La mince couche qui en résulte est enlevée du laveur, et contient 6 ou 8 % d'ammoniaque et une quantité de cyanogène équivalent à environ 20 % de prussiate jaune. La chaleur favorise la réaction.

La boue est chauffée à ébullition, et l'ammoniaque est récupérée par distillation. Le résidu qui demeure dans l'alambic est principalement composé d'un sel double insoluble de cyanure d'ammonium qui contient environ 30 % de bleu de Prusse et 44 % de prussiate jaune ; on le presse sous forme de gâteau.

200 kilogrammes de sulfate ferreux suffisent pour récupérer 100 kilogrammes de bleu de Prusse. La quantité de cyanogène récupéré dépend de la composition du charbon.

Procédé pour empêcher les obstructions par la naphthaline dans les usines à gaz, par J. BUET (J. Gas. Lighting, 76, 1949, 699-700).

À la sortie de l'extracteur à goudron, le gaz passe dans un laveur à trois compartiments, contenant chacun de l'huile de goudron à point d'ébullition élevé. L'huile d'anthracène, bouillant entre 250 et 400°, convient très bien. Cette substance dissout et retient la naphthaline contenue dans le gaz, mais comme elle peut absorber également 4 % de son poids de benzène et de toluène, on l'additionne de cette quantité de benzène, avant de la verser dans le laveur. De cette manière, l'huile d'anthracène n'enlève au gaz ni du benzène, ni du toluène. La quantité de naphthaline dissoute par l'huile d'anthracène est en raison directe de la température, le maximum étant à 29°C.; l'huile en dissout alors environ 19 % de son poids. L'huile saturée peut être débarrassée de la naphthaline qu'elle renferme par distillation, et alors elle peut servir à nouveau. Le procédé décrit a été essayé dans les usines à gaz de la ville de Dessau. Après le passage de 1 766 000 pieds cubes de gaz à travers le laveur, le premier compartiment contenait 92 1/2 livres de naphthaline, le second en renfermait 37 1/2 et le troisième 1 1/2.

L'éclairage à l'incandescence au gaz, par H. BUNTE (J. Gas. Lighting, 76 (1948, 642-643).

En Allemagne, on se sert presque exclusivement de l'éclairage à l'incandescence au gaz, de sorte que l'intensité de lumière obtenue dépend, en tout premier lieu, de la nature des manchons, et elle est virtuellement indépendante du pouvoir éclairant du gaz même. Des essais faits avec cinq variétés de manchons ont prouvé qu'à l'heure actuelle un manchon donne, en moyenne, une lumière de 61 bougies pendant 300 heures, en consommant 4,24 pieds cubes de gaz, par heure la pression étant de 1,2 pouce. Après un usage de 300 heures, l'intensité lumineuse fournie par le manchon tombe à 52 1/2 bougies, et alors elle reste sensiblement stationnaire. Comparés aux résultats obtenus en 1895, ces résultats montrent que les manchons de fabrication nouvelle sont supérieurs aux manchons antérieurs, et sous le rapport de la constance de l'intensité lumineuse. Avec le gaz à 4 shillings 6 deniers par 1 000 pieds cubes, les brûleurs à incandescence produisent une lumière de 87,7 bougies pour 1/3 de denier, tandis qu'avec un bec à papillon ou un bec d'Argand, cette lumière coûte 1,6 denier. Les produits de la combustion et la chaleur produits par les becs à incandescence représentent un cinquième environ de ceux provenant de bec à papillon.

La combustion, telle qu'elle a lieu dans le bec à incandescence, explique la cause de l'influence nulle qu'exerce la composition du gaz sur le pouvoir éclairant de ces becs.

L'air, arrivant par le tube mélangeur du brûleur, détermine la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds dans le cône interne de la flamme, et les gaz chauds qui se produisent ainsi, à l'intérieur du manchon, sont essentiellement composés d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Dès lors, quelle que soit la composition du gaz d'éclairage, les gaz qui brûlent autour des manchons sont toujours de même nature.

Gaz employé	Pouvoir éclairant obtenu avec	
	Bec ordinaire	Bec à incandescence
	Bougies	Bougies
Gaz de houille	13,2	61
» mélangé avec 20 % d'hydrogène.	6,4	100
		(valeur hypothétique pour servir de comparaison)
Oxyde de carbone.	2,6	85
Gaz de Marsh	11,0	58
» à l'eau	2,7	105
Éthylène	35,3	136
Gaz de houille carburé (benzine)	21,9	108
» » décarburé (huile de paraffine)	5,4	93

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Contribution à l'analyse des cyanures du commerce. Méthode exacte de détermination de l'acide cyanique. Un cyanure double particulier. Un antidote des cyanures.

Par M. O. Hertig.

(Zeitschrift für angewandte Chemie, 1901, p. 619).

L'emploi du cyanure de potassium et du cyanure de sodium et de potassium pour l'extraction de l'or augmente d'une façon constante. L'attention des industriels est donc tendue sur la préparation la plus économique possible de ces sels et sur toutes les industries où ils sont obtenus comme produits secondaires, — je ne signalerai que la préparation du gaz d'éclairage. Les analystes eux aussi ont dû s'occuper d'une manière plus active de l'analyse des cyanures et trouver des méthodes exactes et rapides.

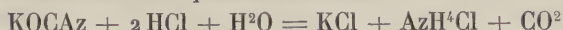
Reportons-nous d'abord aux études de M. Mellor (1) sur la détermination des cyanures et des cyanates. L'auteur préconise le nitrate de calcium pour précipiter les carbonates — qui existent toujours en petite quantité. Le nitrate de baryum, recommandé par M. Moldenhauer (Lunge, *Chem. tech. Untersuchungsverfahren*, I, p. 438) est à rejeter, le cyanate de baryum est, en effet, insoluble dans l'eau.

En ce qui concerne la détermination du cyanogène dans les cyanures, la méthode de M. Denigès, recommandée par M. Mellor, est certainement la plus commode et la meilleure. La méthode de Fordos et Gelis (Lunge, *loc. cit.*, I, p. 489) donne toujours des résultats trop élevés. Mais on ne peut approuver la méthode de MM. Mellor et Allen pour la détermination de l'acide cyanique. Cette titration à l'acide nitrique suivie d'une contre-titration à la soude donne, en effet, des résultats très différents de ceux que fournissent les autres méthodes. Il semble que la température à laquelle on fait digérer le mélange de cyanure et de cyanate d'argent (50° pendant combien de temps ?) est trop peu élevée. Il semble préférable de laisser l'acide nitrique agir pendant une heure, à la température du bain-marie, sur le cyanate d'argent : c'est ce que prescrivait MM. Lunge et Moldenhauer. Il faut aussi tenir compte du fait que la filtration qu'on contre-titre à la soude renferme un sel ammoniacal, cela d'après l'équation :



Néanmoins, les analyses que j'ai pu effectuer ne me permettent pas encore de me prononcer sur cette méthode.

Le procédé de dosage que je propose est basé sur une détermination d'azote et sur la décomposition des cyanates par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Cette décomposition donne naissance à un sel ammoniacal comme le montrent les équations suivantes :



Pour déterminer l'acide cyanique dans les cyanures on opère sur 0,2 à 0,5 gr. de matière. On dissout la substance dans quelques centimètres cubes d'eau et on traite, dans une capsule de porcelaine par de l'acide chlorhydrique dilué ou de l'acide sulfurique dilué, on évapore à sec au bain-marie et on reprend par l'eau. On dose l'ammoniaque dans cette solution, en la faisant bouillir avec de la soude et en recueillant le gaz qui s'échappe dans de l'acide sulfurique 1/5 N. Après l'opération on retire l'acide avec de l'ammoniaque 1/5 N. en employant la fluorescéine comme indicateur. La présence de chlorure d'ammonium peut conduire à des erreurs si l'on dose le potassium par le chlorure de platine après avoir décomposé les cyanates par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on veut déterminer le potassium, il faut, après avoir décomposé les cyanates par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine, chasser par calcination le chlorure d'ammonium. Il ne faut pas dépasser le rouge sombre, on risquerait autrement de volatiliser du chlorure de potassium.

J'ai eu récemment entre les mains un échantillon de cyanure renfermant 38,85 % de cyanogène (le cyanure de potassium pur renferme 40 % CAz et 60 % K). Or la teneur en potassium était de 31,45 % et celle en azote de 15,83 %.

L'analyse complète donna les résultats suivants :

Partie insoluble (SiO ² , Al ² O ³ , Fe ² O ³)	0,03 %
AzH ⁴	0,33 »
K	19,23 »
CAz	31,45 »
CO ²	38,85 »
CAzO	2,94 »
O (en calculant CO ² en K ² CO ³)	2,65 »
OH	2,93 »
Cl	0,44 »
Total	99,91 %

(1) Zeits. Anal. Chem., 40, 17.

Il s'agissait, en se basant sur ce résultat, de déterminer la composition de la substance. En traitant un échantillon de la matière par l'alcool chaud, on obtint un résidu de carbonate de potassium. La proportion de OH, obtenue par le nitrate de magnésium, ne pouvait se rapporter qu'à la potasse et non à l'ammoniaque. Il faut aussi admettre que l'acide cyanique était lié à la potasse car les solutions ammoniacales de cet acide se décomposent rapidement tandis que la solution de la substance étudiée subsistait plusieurs jours sans changement. D'après cela, il parut qu'on avait un cyanure double de potassium et d'ammonium de composition :

Partie insoluble	0,03 %	
Humidité	0,33 »	
AzH ⁵ CAz	46,98 »	
KCAz	27,72 »	
K ² CO ³	9,22 »	
KCAzO	5,06 »	
KOH	9,65 »	ce qui correspond à 2,93 % OH au lieu de 3,16 %
KCl	0,92 »	
	99,91 %	

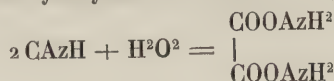
Je dois faire observer que j'obtins 3,16 % avec la méthode au nitrate de magnésium, chiffre peut-être un peu élevé ; la valeur 2,93 a été trouvée en calculant en potasse le potassium restant.

Ce cyanure double de potassium et d'ammonium est en morceaux amorphes, d'un blanc pur, à forte odeur d'acide cyanhydrique. Quand on le calcine en creuset ouvert il augmente de poids, ce qui est dû à la formation de cyanate. Sa solution aqueuse reste inaltérée pendant plusieurs jours et il ne s'y forme pas d'acide azulmique C⁴H⁵Az⁵O.

On ne peut guère décider si ce sel est approprié à l'extraction de l'or des tailings sans expériences faites sur une échelle un peu étendue. Je ne puis non plus donner d'indication sur le mode de préparation de ce composé.

La question d'un antidote de l'acide cyanhydrique est devenue toujours plus importante à mesure que s'élargissait l'emploi des cyanures. Elle a été résolue par M. Kobert et M. Krohl, son élève. J'attire, à ce sujet, l'attention sur le compte-rendu annuel pour 1899 de la fabrique Merck. On y recommande l'emploi d'eau oxygénée comme antidote des cyanures. On se sert d'une solution à 30 % pour l'usage interne et d'une solution à 3 % pour injections sous-cutanées.

L'eau oxygénée transforme l'acide cyanhydrique en oxamide inoffensive.



Depuis 3 ans on applique avec succès cette méthode pour les cas d'empoisonnements par le cyanure dans les districts miniers anglais (Cf. *The Journal of the chem. and. metall. Soc. of South. Africa*, 1899). Il serait donc bon d'insérer le traitement à l'eau oxygénée dans les divers agendas sous la rubrique, qui y est fréquente, « Premiers secours en cas d'accident, etc. » Dans le plus grand nombre de ces empoisonnements il ne s'agit que d'inhalation d'acide prussique et tout chimiste ou contre-maitre peut rapidement apprendre à faire une injection sous-cutanée.

Analyse des aciers au tungstène et au chrome.

Par M. A. G. Mac Kenna.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, p. 828).

M. O. Herting de Philadelphie a publié (1) une critique de la méthode d'analyse des aciers au tungstène et au chrome que j'ai proposée et que j'ai décrite dans une conférence faite en avril 1900 à la Section chimique de la Société des ingénieurs de Pensylvanie. Cette conférence a paru dans les comptes-rendus de cette Société et a été reproduite par les « Chemical News ». M. Herting base sa critique sur un extrait de cette dernière publication, sans avoir eu, vraisemblablement, sous les yeux le mémoire original.

M. Herting avance d'abord qu'en dissolvant du fer siliceux dans de l'acide chlorhydrique il se forme de l'hydrogène silicié, ce qui conduit à des résultats trop faibles. Il dit que tous les chimistes dissolvent toujours le fer, lorsqu'il faut déterminer le silicium, dans de l'acide azotique ou dans un mélange d'acides azotique et sulfurique. M. Herting aurait pu voir, dans le résumé des méthodes employées dans les usines métallurgiques des environs de Pittsburg — résumé publié par la Section chimique de la Société des ingénieurs de Pensylvanie — que les 99 % des déterminations de silicium sont faites par dissolution dans l'acide chlorhydrique, dans le laboratoire de « E. Thomson Works », de la « Carnegie Steel Co », une des plus grandes fabriques d'acier. Il aurait vu que plus de la moitié des auteurs des méthodes que je viens de citer n'emploient pas l'acide azotique. Il aurait aussi pu se convaincre que Fresenius recommande la dissolution par l'acide chlorhydrique.

Tout chimiste peut, du reste, se convaincre de l'exactitude de cette assertion : il n'y a qu'à faire quelques essais comparatifs avec les acides chlorhydrique et azotique pour voir si, oui ou non, il se

(1) *Zeits. f. Ang. Chem.*, 1901, p. 65.

dégage du silicium à l'état d'hydrure pendant la dissolution dans l'acide chlorhydrique. A ma demande, M. J. M. Camp, chimiste aux « Duquesne Steel Works », et M. J. A. Mohr des « Carries Furnaces » ont institué des expériences comparatives. Tous deux ont confirmé qu'on n'observe pas de différence entre les résultats obtenus.

En ce qui concerne la détermination du soufre, M. Herting paraît avoir découvert un fait connu depuis 10 ans des chimistes qui s'occupent du fer, au moins dans la région de Pittsburg : on obtient des résultats trop faibles lorsqu'on emploie le facteur théorique. Il n'aurait pas pu croire que j'ignorais ce fait parce que son mémoire de 1899 sur ce sujet n'avait pas paru dans les « Chemical News » s'il avait lu mon mémoire original.

Je dis clairement, en effet, qu'à froid, on obtient des résultats trop faibles. Pour l'historique de cette méthode, voici ce que je dirai :

M. F. H. Williams, dans une conférence à la section chimique de la Société des ingénieurs de Pennsylvanie, en novembre 1892, communiqua des expériences prouvant qu'on obtient, avec l'acide chaud, des résultats plus élevés qu'avec l'acide froid. Dans la discussion qui suivit, M. S. A. Ford, dans le laboratoire de qui je travaillais alors, déclara qu'il avait, depuis plusieurs années, remarqué que le soufre se dégage, en partie, sous forme d'une combinaison qui n'est pas absorbée. M. F. C. Phillips, qui avait pris part à cette discussion, voulut étudier à fond ce sujet.

Il a publié, en 1895, dans le « American Chemical Journal » les résultats de ses recherches, résultats confirmés par les travaux de MM. Compredon et Schulte.

Malgré ces faits, on effectue encore, dans beaucoup de laboratoires, presque toutes les déterminations de soufre par la méthode de volatilisation.

Pour corriger, autant que possible, l'erreur, on établit le titre de l'iode d'après la teneur en soufre d'un fer ou d'un acier déterminé. C'est ainsi que dans les établissements Edgar Thomson on emploie divers facteurs pour la même solution d'iode suivant qu'on analyse de la fonte dure, du fer ordinaire ou de l'acier.

M. Herting me reproche de séparer la silice de l'acide tungstique. Autant que je le sais, son affirmation, qu'il se forme un acide silico-tungstique volatil avec l'acide fluorhydrique, est inexacte. Arnold (*Steel Works Analysis*, p. 136) écrit : « L'acide tungstique ne se volatilise pas, comme on l'a dit, avec l'acide fluorhydrique, en présence de silice, sauf s'il y a de l'acide sulfurique. » J'ai traité à plusieurs reprises, par de l'acide fluorhydrique, des mélanges pesés de silice et d'acide tungstique et n'ai jamais observé de perte de ce dernier. Trois chimistes, MM. K. F. Stahl, S. M. Camp et J. A. Mohr, ont contrôlé mes essais, sur ma demande, et ont tous obtenu le même résultat.

M. Herting décrit aussi sa méthode d'analyse du ferrotungstène ; elle est beaucoup trop mal commode pour être employée dans la pratique ; elle nécessite 5 évaporations, 2 fusions, 5 filtrations et une extraction pour ne déterminer que le tungstène et le silicium.

M. Herting prétend aussi qu'il n'a jamais pu dissoudre les alliages de chrome dans les acides. Je ne puis l'expliquer qu'en supposant qu'il a voulu analyser, d'après la méthode que j'ai indiquée pour le fer chromé, du ferro-chrome. J'ai dissous plusieurs milliers d'échantillons de fer chromé et je n'en ai pas trouvé où le résidu ne se volatiliserait pas complètement avec l'acide fluorhydrique.

M. Herting remarque enfin que la méthode de détermination du chrome a été complètement décrite par Ledebur en 1895 (*Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien*, p. 36). M. Herting se serait, là encore, évité une observation fautive s'il avait lu mon mémoire original. Il y aurait vu que je titre le chrome avec du chlorate de potasse en solution nitrique, après l'avoir oxydé en acide chromique. C'est une méthode toute différente de celle décrite par Ledebur.

Détermination volumétrique du peroxyde de plomb dans le minium.

Par M. M. Liebig.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie* 1901, p. 828).

J'ai toujours employé, pendant de longues années de pratique, la méthode suivante pour déterminer la teneur en peroxyde de plomb du minium. Cette méthode est très commode et se recommande à tous par la netteté de la fin de la réaction.

On place, avec un peu d'eau distillée, 0,5 gr. de minium finement broyé dans un petit ballon d'Erlenmeyer. On ajoute au moyen d'une burette 25 centimètres cubes d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude, puis 10 centimètres cubes d'acide acétique à 30 %, environ. En agitant, la masse entre en solution. On ajoute alors 10 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 10 %, 2 à 3 centimètres cubes d'une solution d'iodure de zinc et d'amidon et on titre l'excès d'hyposulfite avec une solution N/10 d'iode. En multipliant par 239 le nombre de centimètres cubes d'iode employés (239 est le poids moléculaire du peroxyde de plomb) on obtient la teneur en peroxyde du minium.

On reconnaît la fin de la réaction à ce que la solution colorée d'abord en jaune citron par l'iodure de plomb formé, vire au jaune foncé sale.

Comme nous l'avons dit, la réaction est très nette, très rapide et il n'est pas nécessaire d'avoir l'œil exercé pour effectuer cette opération.

Dosage du manganèse dans le ferro-manganèse et du nickel dans l'acier.

Par G. L. Norris.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1901, p. 551).

Cette méthode est basée sur la séparation du fer d'avec les autres métaux au moyen de la solubilité du chlorure ferrique dans l'éther et, au point de vue des détails, se rapproche beaucoup de la méthode à l'éther pour le dosage du nickel dans l'acier.

On procède comme il suit : On fait dissoudre 0,5 gr. de ferro-manganèse dans 15 centimètres cubes d'acide nitrique de 1,42 de densité, on évapore à siccité et chauffe pendant quelque temps pour chasser l'acide nitrique non combiné. Le résidu est dissous dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu (parties égales d'acide et d'eau), la solution est refroidie, transvasée dans un entonnoir à robinet de 200 centimètres cubes de capacité, le gobelet qui contenait la solution est rincé avec de l'acide chlorhydrique qui est ajouté au contenu de l'entonnoir à robinet. La solution est ensuite additionnée de une ou deux gouttes de brome et de 40 à 50 centimètres cubes d'acétone, le tout est bien agité, traité par 75 centimètres cubes d'éther et de nouveau agité pendant quelques instants. Le liquide s'étant séparé en deux couches, la couche aqueuse est soutirée dans un gobelet de verre de 600 centimètres cubes et les traces de la solution aqueuse qui restent dans l'entonnoir sont enlevées au moyen d'acide chlorhydrique étendu. Les liquides aqueux réunis dans le gobelet sont additionnés de 300 centimètres cubes d'eau chaude qui chassent la presque totalité de l'éther et de l'acétone. On porte à l'ébullition, on ajoute 5 grammes d'acétate de soude et on précipite la manganèse à l'état de phosphate dans la solution bouillante par l'addition de 20 centimètres cubes d'une solution à 10 % de phosphate double de soude et d'ammoniaque et d'un excès d'ammoniaque.

Après avoir calciné et pesé le précipité, on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu et on sépare par le filtre et pèse après calcination la silice contenue dans le précipité. Le poids de la silice ne dépasse pas d'ordinaire quelques dixièmes de milligramme. Le précipité ne contient que très rarement du fer. Dans le cas où le ferro-manganèse contient du chrome, il peut être dosé dans la solution chlorhydrique du précipité de phosphate. Il suffit pour cela de précipiter de nouveau la solution légèrement acide par le phosphate double d'ammoniaque et de soude en présence d'acétate de soude et de peser le chrome à l'état de phosphate.

L'emploi de l'acétone dans l'extraction par l'éther du chlorure ferrique présente un avantage incontestable. Etant miscible à l'eau et à l'éther, l'acétone permet à celui-ci d'extraire plus facilement le chlorure ferrique de la solution aqueuse. Le brome est ajouté pour prévenir toute réduction du chlorure ferrique pendant l'opération.

La méthode qui vient d'être décrite peut être employée pour le dosage du manganèse dans le minerai de manganèse, aussi bien que dans l'acier. Le minerai peut être dissous directement dans l'acide chlorhydrique concentré, la solution est additionnée de son volume d'eau, le dosage est opéré comme il a été indiqué plus haut.

L'auteur s'est servi de cette méthode pendant plus d'une année et a pu la vérifier avec soin. Un échantillon de ferro-manganèse contenant, d'après les analyses faites par plusieurs bons chimistes, 81,12 % Mn, a donné par la nouvelle méthode 81,13 et 81,16 %. Les analyses n'ont pris que 45 minutes chacune.

En dosant le nickel dans l'acier par la méthode d'extraction à l'éther et acétone, on fait dissoudre 1 gr. d'acier dans 20 centimètres cubes d'acide nitrique de 1,20 de densité, on évapore à siccité, on reprend par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu (parties égales d'eau et d'acide), on transvase la solution dans un entonnoir à robinet de 200 centimètres cubes et on ajoute une ou deux gouttes de brome et 40 centimètres cubes d'acétone. Après avoir bien mélangé la solution, on ajoute 50 centimètres cubes d'éther et on agite violemment.

La couche aqueuse est soutirée dans un autre entonnoir à robinet et une nouvelle extraction est opérée au moyen de 50 centimètres cubes d'éther.

La solution aqueuse contient, à côté du nickel, du manganèse et des traces de fer, le chrome, l'aluminium et le cuivre contenus dans l'acier. Elle est introduite dans un gobelet de 600 centimètres cubes, additionnée de 300 centimètres cubes d'eau bouillante, portée à l'ébullition, traitée par 10 grammes d'acétate de soude et 100 centimètres cubes d'une solution à 10 % de phosphate double de soude et d'ammoniaque et un excès d'ammoniaque et le mélange est maintenu pendant un certain temps à l'ébullition. Tous les métaux, sauf le nickel et le cuivre, sont précipités à l'état de phosphates et peuvent être facilement séparés par le filtre. Le précipité ne retient pas de nickel. La portion filtrée est acidulée par l'acide chlorhydrique, et le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré et séparé par le filtre. La portion filtrée est à peu près neutralisée par l'ammoniaque, portée à l'ébullition, le nickel est précipité à l'état de sulfure et pesé, après calcination, à l'état d'oxyde.

Lorsque l'acier contient du chrome, les phosphates précipités ont une tendance à traverser le filtre, à moins que la solution n'ait été préalablement additionnée d'acétate de soude.

Les résultats ainsi obtenus sont de 1 à 2 millièmes supérieurs à ceux obtenus sans employer d'acétone et de brome. Trois analyses consécutives, faites d'après cette méthode, ont donné 3,81, 3,88 et 3,87 % de nickel.

Dosage de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et du bismuth dans le plomb affiné.

Par M. Liebschutz.

(*The Engineering and Mining Journal*, 1901, p. 168.)

100 grammes de plomb finement divisé sont placés dans un grand becher à bec de 1,3 lit. de capacité, couverts de 220 centimètres cubes d'eau bouillante, de 100 centimètres cubes d'acide nitrique de 1,420 de densité et de 10 centimètres cubes d'une solution de nitrate de fer contenant 20 gr. de fer par litre. L'effervescence passée, on complète la dissolution en plaçant le vase au bain de sable ou sur une plaque chaude. S'il se dépose du nitrate de plomb qui renferme, à l'état occlus du plomb métallique, il faut ajouter une petite quantité d'eau chaude. On étend d'eau froide la solution acide, de manière à former 1 litre environ, on ajoute quelques gouttes d'une solution saturée de sel et on neutralise goutte à goutte par une solution de soude caustique jusqu'à formation d'un léger précipité rouge qui devient foncé lorsqu'on remue le mélange.

Par l'addition d'une nouvelle quantité de soude caustique, il ne se précipite que de l'hydrate plombique. Cette opération est analogue à la séparation de As, Sb et Bi dans l'analyse des barres de cuivre par la méthode au fer, avec cette différence que nous employons la soude caustique.

Le précipité s'étant tassé, on décante la solution presque claire sur un grand filtre, en ayant soin de ne pas porter le précipité sur le filtre. On remplit le gobelet d'eau bouillante, on agite violemment, on laisse déposer et on décante de nouveau le liquide clair. On remplit ensuite de nouveau le gobelet d'eau bouillante et ajoute quelques gouttes de soude caustique, jusqu'à ce que le précipité en suspension devienne rouge brique. Après l'addition de soude, le précipité se dépose rapidement. Entre temps, on jette de l'eau chaude sur le filtre en remplissant l'entonnoir deux fois et on décante finalement la solution claire. Les eaux de décantation réunies renferment, pratiquement, la totalité du nitrate de plomb.

Le précipité dans le gobelet est traité par quelques gouttes d'une solution à 50 % d'acide tartrique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu et chaud.

Le gobelet est placé au-dessous de l'entonnoir et les particules de précipité sur le filtre sont amenées en solution au moyen d'acide tartrique et d'acide chlorhydrique étendu et chaud. Le filtre est lavé à l'eau chaude et humecté de temps à autre d'acide chlorhydrique, jusqu'à élimination totale des sels.

La portion filtrée dans le gobelet est étendue d'eau jusqu'à concurrence de 1 litre environ et traitée par l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La précipitation totale du plomb est assurée par l'addition d'une petite quantité de sulfate d'ammoniaque au liquide saturé d'hydrogène. Après repos et refroidissement, les sulfures sont recueillis sur un filtre double (15 centimètres de diamètre) et lavés pour éliminer la solution de fer. Ils sont ensuite transvasés au moyen d'un jet d'eau dans un gobelet de verre, de 250 centimètres cubes, dans lequel on place l'entonnoir avec le filtre. On jette sur celui-ci 20 centimètres cubes de sulfure d'ammonium, on lave à l'eau chaude et on fait digérer pendant une demi-heure environ au bain-marie. La solution alcaline est filtrée sur le même filtre et la portion filtrée est recueillie dans un gobelet de 450 centimètres cubes. Les sulfures insolubles sur le filtre sont lavés à l'eau chaude additionnée d'une petite quantité de sulfure d'ammonium, l'eau de lavage est ajoutée à la portion filtrée, et le tout est acidulé par l'acide chlorhydrique et porté à l'ébullition, ce qui a pour résultat de précipiter les sulfures de As, Sb et Sn à l'état compact.

Si le plomb ne renferme pas d'étain, l'arsenic et l'antimoine peuvent être séparés en traitant les sulfures par le carbonate d'ammoniaque, qui dissout le sulfure d'arsenic, faisant dissoudre le sulfure d'antimoine à basse température dans 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et titrant par l'iode en présence d'acide tartrique et de bicarbonate de soude, avec l'amidon comme indicateur. Le sulfure d'arsenic, dissous dans la solution de carbonate d'ammoniaque, peut être dosé par titrage avec une solution centinormale d'iode après neutralisation par l'acide acétique et addition d'amidon. 1 centimètre cube de la solution d'iode représente 0,00023 As.

Lorsque le plomb contient de l'étain, on peut employer, pour séparer le bismuth et l'étain, soit la méthode Clark (à l'acide oxalique), soit la méthode électrolytique. Les sulfures de plomb et de bismuth qui restent sur le filtre sont séchés, placés avec le filtre dans une petite capsule et incinérés à une température peu élevée. La masse carbonisée est humectée de quelques centimètres cubes d'acide nitrique concentré et, après évaporation de celui-ci, calcinée avec soin. Les oxydes formés sont convertis en sulfates par évaporation avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique. Les sulfates de plomb et de bismuth sont séparés par filtration et lavage à l'acide sulfurique étendu.

La solution de sulfate de bismuth est additionnée de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et bouillie avec une spirale de fil de clavecin (soluble dans les acides sans résidu). 12 pouces de fil de clavecin suffisent. Après 1 heure d'ébullition, le bismuth se dépose à l'état spongieux ou à l'état de poudre noire, suivant qu'il est contenu dans le plomb en grande ou en petite quantité.

Il est nécessaire de détacher le dépôt de bismuth du fil de clavecin en frottant celui-ci avec une baguette de verre et de continuer de faire bouillir jusqu'à ce que la totalité du bismuth se soit déposée.

Ce procédé, qui est une modification de la méthode de Clark, a l'avantage de donner facilement le bismuth à l'état métallique. En traitant la solution par le stannate de soude, en présence d'acide tartrique, on peut se rendre compte si la précipitation du bismuth a été complète. Il est mieux d'avoir toujours un excès de fil de clavecin dans la solution.

La solution acide est décantée le bismuth est couvert d'eau chaude, le fil de clavecin non dissous est enlevé, la solution est décantée, et le bismuth métallique est transvasé dans un creuset au moyen d'un jet d'alcool. L'alcool est décanté, le résidu est séché à l'étuve et pesé à l'état métallique.

Nous avons trouvé que les résultats obtenus — pesée directe de l'éponge de bismuth — concordaient très bien avec ceux d'une expérience de contrôle dans laquelle on a employé des quantités connues de bismuth et de plomb.

La méthode qui vient d'être décrite est plus expéditive et probablement aussi plus exacte que la méthode usuelle qui consiste à séparer le plomb à l'état de sulfate, lequel entraîne des portions notables de bismuth.

Dosage volumétrique du zinc.

Par M. Percy H. Walker.

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1901, p. 468.)

La méthode la plus employée pour le dosage de zinc est la méthode volumétrique qui consiste à titrer le sel de zinc en solution au moyen d'une solution titrée de ferrocyanure de potassium, en employant comme indicateur un sel d'urane, le nitrate de cobalt ou le chlorure de platine. Le titrage au ferrocyanure offre plusieurs inconvénients. Si en titrant on ajoute un excès de la solution de ferrocyanure, il ne reste rien à faire qu'à recommencer l'opération. En outre, la manière de se servir de l'indicateur en prélevant des gouttes sur le liquide en titrage constitue invariablement une source d'erreurs.

R. K. Meade ⁽¹⁾ a proposé pour le dosage du zinc une méthode basée sur un principe entièrement nouveau. Il précipite le zinc à l'état d'arséniate double de zinc et d'ammonium et emploie ce composé pour mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium. L'iode libre est ensuite titré au moyen d'hyposulfite de soude.

Parmi les méthodes gravimétriques, la plus satisfaisante est celle qui consiste à précipiter le zinc à l'état de phosphate double de zinc et d'ammoniaque et à peser à l'état de pyrophosphate. Un procédé analogue est employé pour le dosage du manganèse et du magnésium.

Il y a bien des années de cela, Stolba ⁽²⁾ proposait une méthode alcalimétrique pour le dosage du magnésium par titrage de la solution de phosphate double de magnésium et d'ammonium au moyen d'un acide titré. La méthode de Haury ⁽³⁾ n'est qu'une modification de la méthode Stolba. Cette méthode se prête beaucoup mieux au dosage du zinc qu'à celui du magnésium.

Le dosage est opéré de la manière suivante :

A la solution de zinc, qui doit aussi contenir du chlorure d'ammonium, on ajoute de l'ammoniaque en grand excès et ensuite une solution de phosphate de soude également en excès. La solution reste claire, mais si l'on neutralise avec soin l'ammoniaque en excès, il se forme un nuage blanc au fur et à mesure que chaque goutte d'acide tombe dans la liqueur ammoniacale. On chauffe à 75° environ en remuant constamment le mélange et on continue d'ajouter l'acide goutte à goutte. Au bout de quelques minutes, le précipité devient cristallin et, en opérant avec soin, on peut arriver à neutraliser presque exactement le liquide. Il convient d'introduire dans le liquide un petit morceau de papier de tournesol. Celui-ci doit rester bleu ou violet, et le liquide chaud doit dégager une odeur d'ammoniaque. En opérant dans les conditions qui viennent d'être indiquées, le phosphate double de zinc et d'ammonium obtenu est facile à séparer par le filtre. On peut filtrer sans crainte après quelques minutes de repos. Le précipité doit être lavé à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent qu'une faible trace de chlorure. On remet ensuite le filtre avec le précipité dans le gobelet, dans lequel on a précipité la solution de zinc, on ajoute de l'acide titré en excès, quelques gouttes d'orangé de méthyle, et on détermine exactement le point de neutralisation au moyen d'une solution titrée d'alcali.

D'après l'équation :



il est facile de calculer que 1 centimètre cube d'acide normal correspond à 32,7 millig. de zinc.

Pour essayer cette méthode, j'ai préparé et analysé une solution d'oxyde de zinc pur dans l'acide chlorhydrique. Voici les résultats obtenus :

	Zinc employé	Zinc trouvé
1	0,1490 gr.	0,1486 gr.
2	0,1490 »	0,1481 »
3	0,1490 »	0,1486 »

Etant donné que le phosphate double de zinc et d'ammonium ne se précipite pas en présence d'ammoniaque en grand excès, la méthode décrite peut aussi être employée en présence de magnésium, qui se précipite en liqueur fortement alcaline. La portion filtrée de ce précipité est neutralisée pour précipiter le phosphate double de zinc et d'ammonium, 1,15 gr. de sulfate de magnésie cristallisé ont été ajoutés à la solution du sel de zinc, le mélange a été fortement alcalinisé par l'ammoniaque, additionné d'une solution de phosphate de soude et, après avoir été abandonné à lui-même pendant 15 minutes environ, le mélange a été filtré, le précipité a été lavé sur le filtre et, dans la portion filtrée et les eaux de lavage réunies, le zinc a été dosé comme il a été dit plus haut.

Zinc employé	Zinc trouvé
0,1490 gr.	0,1441 gr.

(1) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 1900, p. 353.

(2) *Chem. Centrbl.*, 1866, p. 727 et 728.

(3) *Journ. of the Americ. Chem. Soc.*, 1900, p. 31.

Le procédé donne de bons résultats en présence de fer, de calcium et de magnésium, ainsi que le montrent les expériences suivantes. Dans ces expériences, la solution de zinc a été additionnée de quantités considérables de sels de fer, de calcium et de magnésium, le liquide, placé dans une fiole jaugée, a été alcalinisé, additionné de phosphate de soude en excès et d'eau jusqu'au trait. Après avoir été bien mélangé, le liquide a été filtré et une quantité déterminée de la portion filtrée a été employée pour le dosage du zinc. Voici les résultats obtenus :

Zinc employé	Zinc trouvé
0,1192 gr.	0,1172 gr.
0,1192 »	0,1172 »

Si la solution à analyser renferme du manganèse, il est nécessaire d'éliminer celui-ci par oxydation au moyen d'acide nitrique et de chlorate de potasse.

Dosage du cadmium.

Par MM. Edmond H. Miller et Robert W. Page.

(The School of Mines Quarterly, 1901, p. 391.)

Le travail décrit dans cette note a été entrepris pour résoudre quelques difficultés que les auteurs ont éprouvées dans le dosage du cadmium par les procédés actuellement en usage. Les auteurs ont étudié la méthode électrolytique, la méthode au carbonate et la méthode au phosphate.

Les expériences ont été faites avec une solution de chlorure de cadmium pur qui, après avoir été bien mélangée, a été placée dans une série de flacons scellés, pour éviter toute évaporation.

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE

La méthode au cyanure ⁽¹⁾ a été employée dans les conditions suivantes :

30 centimètres cubes de solution de chlorure de cadmium ont été étendus d'eau, de manière à avoir 150 centimètres cubes et la solution obtenue a été additionnée de 1 gramme de cyanure de potassium, quantité légèrement supérieure à celle qui était nécessaire pour redissoudre le cyanure de cadmium formé. La solution a ensuite été soumise à l'électrolyse pendant 16 heures par un courant de 0,1 à 0,15 ampères. La cathode était formée par un cylindre de platine de 90 centimètres carrés de superficie, l'anode était une spirale faite avec un gros fil de platine. La séparation du cadmium a été complète dans chaque cas, l'électrolyte était incolore, et le dépôt métallique était brillant et adhérent.

Le tableau I donne les résultats numériques ainsi obtenus :

TABLEAU I

Numéros	Solution employée	KCAz ajouté	Ampères	Durée de l'électrolyse	Volume du liquide	Cadmium déposé
	Centim. cubes	Grammes		Heures	Centim. cubes	Grammes
1	30	1	0,15	16	160	0,2088
2	30	1	0,15	16	160	0,2088
3	30	1	0,15	16	160	0,2090
4	30	1	0,1 à 0,15	16	160	0,2089
5	30	1	0,1 à 0,15	16	160	0,2086
6	30	1	0,1 à 0,15	16	160	0,2088

Poids moyen du cadmium (coïncidant avec trois dosages), 0,2088 gr.

Nous avons trouvé qu'il convenait d'éviter d'employer un grand excès de cyanure de potassium, ainsi que la présence d'autres sels. Lorsque le cadmium est séparé à l'état de sulfure et que celui-ci est dissous dans l'acide chlorhydrique, l'acide en excès doit être chassé par ébullition et non neutralisé par le carbonate de soude. 3 grammes de cyanure de potassium ont donné, dans les mêmes conditions d'électrolyse, des résultats trop faibles et moins uniformes.

MÉTHODE AU CARBONATE

Cette méthode n'a été employée que pour contrôler les résultats obtenus par l'électrolyse, avant de procéder au dosage par la méthode au phosphate.

La solution de chlorure de cadmium a été précipitée par une solution de carbonate de soude en léger excès, bouillie, et le précipité a été lavé jusqu'à élimination totale de l'alcali, séché, calciné et pesé à l'état d'oxyde de cadmium. Trois dosages ont donné 0,2098 gr., 0,2106 gr. et 0,2087 gr. de cadmium.

Ces nombres sont très satisfaisants — surtout si l'on tient compte des difficultés qu'offre cette méthode — et confirment les résultats obtenus par l'électrolyse. On peut donc admettre que la solution de

(1) RIDAN. — *Analyse chimique quantitative par électrolyse*, Paris, 1899; — RIMBACH, *Zeitsch. f. Anal. Chem.*, 1898, p. 284.

chlorure de cadmium, employée dans ces expériences, contenait, dans 30 centimètres cubes, 0,2088 gr. de cadmium.

MÉTHODE AU PHOSPHATE

Drewsen (1) est, apparemment, le seul qui attribue au phosphate double de cadmium et d'ammonium 1 molécule $\frac{1}{4}$ d'eau de cristallisation. Avant d'étudier la méthode au phosphate, il nous a semblé utile de faire quelques expériences en vue de vérifier cette assertion de Drewsen. Huit déterminations ont été faites, dont les résultats ont montré que le phosphate double de cadmium et d'ammonium renferme, de même que les sels doubles d'ammonium et de manganèse et d'ammonium et de cobalt, exactement 1 molécule d'eau. Ces déterminations de l'eau de cristallisation ont été effectuées comme il suit :

Les précipités obtenus en faisant agir une solution de phosphate d'ammoniaque sur la solution de chlorure de cadmium ont été séchés jusqu'à poids constant à la température de 100 à 103°. Nous avons trouvé que le poids restait à peu près constant jusqu'à la température de 110°, pour diminuer ensuite très rapidement. Il était donc prudent de ne pas dépasser la température de 105°, en faisant sécher le précipité. Après avoir obtenu un poids constant à la température de 100 à 103°, on a calciné les précipités et pesé à l'état de pyrophosphate et, d'après les nombres obtenus, on a calculé le poids moléculaire de $\text{CdAzH}^+\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$. Les résultats variaient entre 242,64 et 244,4, tandis que le poids moléculaire de $\text{CdAzH}^+\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$ est de 243,85.

La moyenne correspond à 1,016 mol. d'eau.

Austin (2) a, le premier, proposé de doser le cadmium à l'état de phosphate. Dans son mémoire, il dit : « Le cadmium peut être dosé exactement à l'état de pyrophosphate en abandonnant à lui-même, pendant plusieurs heures, avant de le filtrer, le précipité de phosphate double dans la solution à peu près neutre et contenant 10 grammes de chlorure d'ammonium dans 100 centimètres cubes. Dans ces conditions, le phosphate double se sépare sous forme d'une magnifique masse cristalline, d'une pureté idéale. Mais il faut qu'il n'y ait excès ni d'ammoniaque, ni d'acide libre, ni de sel d'ammonium. »

J'ai fait une série d'analyses quantitatives, en me conformant aussi exactement que possible aux indications d'Austin. Les résultats obtenus étaient invariablement au-dessous de la vérité et la portion filtrée donnait toujours un important précipité de sulfure de cadmium étant traitée par l'hydrogène sulfuré.

Au lieu de chercher à améliorer la méthode Austin, j'ai cru plus rationnel d'adopter au dosage du cadmium la méthode de Dakin (3) pour le dosage du zinc à l'état de phosphate double de zinc et d'ammonium.

Une série d'expériences a été faite en reproduisant exactement les conditions indiquées par Dakin. Les solutions de chlorure de cadmium ont été étendues de manière à avoir 150 centimètres cubes, additionnées de 0,5 cc. d'acide chlorhydrique à peu près neutralisées ensuite par l'ammoniaque. Le tout a été chauffé au bain-marie, traité par 35 centimètres cubes d'une solution de phosphate d'ammoniaque (contenant 2,6 gr. de phosphate) et chauffé de nouveau pendant 15 minutes. La solution de phosphate d'ammoniaque a été préparée exactement suivant Dakin et contenait 80 % $(\text{AzH}_4)^2\text{HPO}_4$ et 20 % $\text{AzH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Les précipités formés ont été abandonnés au repos pendant une nuit avant d'être filtrés. De floconneux, ils sont devenus partiellement cristallins sous l'action de la chaleur et, après repos, ils étaient formés par des écailles brillantes, qui étaient faciles à laver. Après avoir été filtrés sur un creuset Gooch, les précipités ont été lavés d'abord par une solution à 1 % de phosphate d'ammoniaque, ensuite par l'alcool à 60 %, séchés, calcinés et pesés à l'état de pyrophosphate.

L'amiante employée par Dakin étant légèrement soluble dans le phosphate d'ammoniaque, il déterminait le poids du creuset après avoir fait dissoudre le précipité de pyrophosphate dans l'acide nitrique étendu. Le tableau II donne les résultats obtenus par la pesée directe des précipités et par différence. Les analyses faites en dissolvant les précipités de phosphate donnent invariablement des nombres au-dessus de la vérité, tandis que, par la pesée directe, on obtient des résultats légèrement au-dessous de la réalité.

Ces résultats m'ont conduit à étudier la solubilité de l'amiante dans l'acide nitrique, ainsi que dans la solution de phosphate. L'amiante perdait de son poids même après avoir été traitée par l'acide nitrique bouillant et abandonnée ensuite à elle-même pendant deux semaines, soit dans une solution concentrée de phosphate d'ammoniaque, soit dans l'acide nitrique. Cette perte de poids expliquait suffisamment l'erreur résultant de l'emploi d'un filtre d'amiante.

Pour éviter cette source d'erreur, une série d'analyses a été faite, dans lesquelles les précipités ont été recueillis sur des filtres de papier tarés. Les précipités de phosphate double de cadmium et d'ammonium se prêtent très bien à ce traitement, étant formés par de gros cristaux faciles à laver et qui ne manifestent aucune tendance à traverser le filtre. Le réactif employé pour précipiter la solution de chlorure de cadmium était une solution à 100 % de phosphate d'ammoniaque $(\text{AzH}_4)^2\text{HPO}_4$ qui, à mon avis, est supérieure au mélange employé par Dakin, le phosphate monoammonique ne donnant pas de précipité avec la solution de chlorure de cadmium.

Les dosages ont été effectués dans les conditions suivantes :

La solution de chlorure de cadmium étendue d'eau de manière à former 150 centimètres cubes et acidulée par l'acide chlorhydrique, est additionnée de 35 centimètres cubes d'une solution de $(\text{AzH}_4)^2\text{HPO}_4$ (2,9 gr. — environ quinze fois le poids du cadmium contenu dans la solution), et le mélange est abandonné à lui-même pendant 12 heures. Dans les analyses nos 13 à 16 (tableau II), la solution de phosphate d'ammoniaque a été ajoutée à la solution chaude de chlorure de cadmium, et le mélange a été chauffé ensuite pendant 15 minutes au bain marie. Cette pratique, qui accélère le passage du précipité à l'état cristallin, n'est pas à recommander, vu qu'elle peut amener un changement

(1) DAKIN. — *Zeitsch. f. Anal. Chem.*, décembre 1900.

(2) *Zeitsch. f. Anorgan. Chemie*, 1899, p. 207.

(3) *Zeitschr. f. Analyt. Chemie*, 1900, p. 273.

dans la composition du précipité par perte d'ammoniaque. Le mieux est de précipiter à froid (nos 17 à 20) et d'abandonner le mélange à lui-même pendant 12 heures.

Les précipités nos 13 à 20 ont été tous recueillis sur des filtres tarés (les filtres ont été séchés pendant plusieurs heures à 105° et pesés), lavés par une solution chaude à 1 % de phosphate d'ammonique, ensuite par l'alcool chaud, séchés à la température de 100 à 103° et pesés.

Dans les expériences nos 15, 16, 18 et 20, les précipités ont été dissous dans l'acide nitrique étendu, les solutions ont été évaporées à siccité, les résidus calcinés dans un creuset de platine et pesés à l'état de $\text{Cd}^2\text{P}^{2}\text{O}_7$.

Il est préférable de peser à l'état de phosphate double de cadmium et d'ammonium, l'opération étant plus courte et ne présentant pas de danger de réduction ou de volatilisation.

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Números	Cadmium employé	$\text{CdAzH}_4\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$ trouvé	$\text{CdAzH}_4\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$ exprimé en Cd	Erreur exprimée en Cd	$\text{Cd}^2\text{P}^{2}\text{O}_7$ trouvé	$\text{Cd}^2\text{P}^{2}\text{O}_7$ exprimé en Cd	Erreur exprimée en Cd	AzH_4Cl employé	Portion filtrée traitée par H_2S	Remarques
	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Précipité de CdS	
1	2 088				3 194	1 800	— 0,288	15	—	
2	2 088				3 392	1 911	— 0,177	15	—	
3	2 088				3 391	1 911	— 0,177	15	—	Méthode Austin
4	2 088				3 373	1 901	— 0,189	15	—	
5	2 088				3 463	1 918	— 0,170	15	—	
6	2 088				3 425	1 930	— 0,158	15	—	
7	2 088	4 295	1 982	— 0,106				15	—	Méth. Austin modifiée
8	2 088	4 328	1 997	— 0,091				15	—	
9	2 088				3764 (1)	2 121	+ 0,033	1	Trace	
					3698 (2)	2 084	— 0,004			
10	2 088				3 758	2 117	+ 0,029	1	»	Méthode Dakin
					3 692	2 080	— 0,008			
11	2 088				3 747	2 111	+ 0,023	1	»	
					3 692	2 080	— 0,008			
12	2 088				3 725	2 099	+ 0,011	1	»	
					3 693	2 081	— 0,007			
13	2 088	4 510	2 082	— 0,006				—	»	Filtres tarés
14	2 088	4 525	2 088	—				—	»	Solution précipitée à chaud
15	2 088	4 524	2 088	—	3 701	2 086	— 0,002	—	»	
16	2 088	4 531	2 091	+ 0,003	3 696	2 084	— 0,024	—	»	
17	2 088	4 525	2 088	—				—	»	Filtres tarés
18	2 088	4 532	2 091	+ 0,003	3 722	2 097	+ 0,009	—	»	Solution précipitée à froid
19	2 088	4 524	2 088	—				—	»	
20	2 088	4 530	2 091	+ 0,003	3 712	2 092	+ 0,004	—	»	

J'ai encore institué une série d'expériences en vue de déterminer l'effet du chlorure d'ammonium, la présence de ce sel étant difficile à éviter dans les conditions indiquées plus haut. Les solutions employées ont été les mêmes que dans les expériences nos 17 à 20, avec cette différence que chaque solution contenait 15 grammes de chlorure d'ammonium. Voici les résultats obtenus exprimés en grammes de cadmium : 0,2080, 0,2082, 0,2081, 0,2083. Les portions filtrées ont donné dans chaque cas un léger précipité de sulfure de cadmium par l'hydrogène sulfuré. Ces résultats montrent que le chlorure d'ammonium exerce une légère action dissolvante sur le précipité de phosphate double et qu'il faut éviter la présence de ce sel, si l'on veut obtenir des résultats très exacts.

J'ai encore cru nécessaire d'étudier l'action de la chaleur sur le précipité. Dans le tableau suivant sont consignés les résultats obtenus :

Ces nombres montrent clairement le danger qu'il y a à chauffer le mélange pour accélérer la conversion du précipité à l'état cristallin. Dans les expériences nos 1 et 2, les précipités de $\text{CdAzH}_4\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$ ont été chauffés pendant 1 heure au bain-marie et filtrés. Les autres conditions ont été les mêmes que dans les expériences nos 13 à 20 (tableau II) qui ont donné des résultats exacts. Les propriétés physiques des précipités ont été manifestement modifiées par la chaleur ; les cristaux étaient plus petits, et une portion du précipité se trouvait à l'état franchement pulvérulent.

Les nos 3 et 4 ont été chauffés à une température plus élevée et les précipités cristallins ont été abandonnés à eux-mêmes pendant 12 heures avant d'être filtrés. Dans ceux-ci, la portion pulvérulente était plus grande que dans les nos 1 et 2. Les précipités nos 5 et 6 ont été bouillis à une chaleur douce : ils présentaient en majeure partie une masse pulvérulente contenant une petite quantité d'écaillés cristallines. Les précipités nos 7 et 8, qui ont été soumis à une ébullition plus vigoureuse, étaient entièrement pulvérulents et ne ressemblaient en rien à ceux obtenus à froid.

(1) Par pesée après dissolution du précipité dans l'acide nitrique étendu.

(2) Par pesée directe dans un creuset Gooch.

TABLEAU III

Numéros	Cadmium employé	Poids des précipités séchés à la température 100 à 103°	Cadmium calculé d'après le poids de $\text{CdAzH}^4\text{PO}^4\text{H}^2\text{O}$	Erreur exprimée en Cd	Remarques
	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	
1	0,2088	0,4427	0,2044	0,0044	Chauffé pendant 1 heure et filtré
2	0,2088	0,4382	0,2025	0,0063	
3	0,2088	0,3965	0,1830	0,0258	
4	0,2088	0,3715	0,1715	0,0373	Chauffé au bain-marie pendant 1 h.
5	0,2088	0,3430	0,1583	0,0505	
6	0,2088	0,3429	0,1583	0,0505	Ebullition doucé pendant 1 heure
7	0,2088	0,3305	0,1526	0,0562	
8	0,2088	0,3346	0,1544	0,0544	

Ce changement d'aspect et les nombres trop faibles obtenus à l'analyse, montrent qu'il s'est produit un changement dans la composition du produit. Pendant l'ébullition, il y a dégagement notable d'ammoniaque.

Le précipité cristallin obtenu à froid, et le précipité pulvérulent obtenu à chaud ont été soumis à l'analyse et ont donné les nombres suivants :

	Précipité cristallin %	Précipité pulvérulent %	Théorie $\text{CdAzH}^4\text{PO}^4\text{H}^2\text{O}$ %
AzH^3	6,75	0,48	7,00
H^2O	10,83	1,47	11,09
P^2O	29,40	24,31	29,16
CdO	52,83	73,53	52,75
	99,81	99,82	100,00

les analyses accusent une perte d'ammoniaque et d'eau par l'ébullition et laissent supposer qu'il se serait formé de l'orthophosphate de cadmium normal, si l'ébullition avait été plus prolongée. Elles confirment en même temps les résultats du dosage de l'eau de cristallisation dans le précipité cristallin.

CONCLUSIONS.

I. — Le dosage électrolytique du cadmium donne des résultats très exacts à la condition d'éviter un excès de cyanure de potassium et la présence d'autres sels.

II. — La méthode au carbonate est la moins exacte des méthodes pour le dosage du cadmium.

III. — Le phosphate double de cadmium et d'ammonium renferme 1 molécule d'eau de cristallisation et peut être séché à la température de 100 à 103° sans décomposition.

IV. — La méthode Austin donne des résultats peu satisfaisants.

V. — Il faut éviter d'employer des filtres en amiante, vu qu'ils sont solubles dans la solution de phosphate d'ammonium et dans l'acide nitrique dans une certaine mesure.

VI. — Le cadmium peut être dosé très exactement en précipitant à froid la solution neutre de ses sels par une solution de phosphate diammonique en grand excès et abandonnant le mélange à lui-même pendant 12 heures. Le précipité peut être recueilli sur un filtre taré et pesé à l'état de phosphate double ou calciné et converti en pyrophosphate. Précipité en solution bouillante, le phosphate double est sujet à changer de composition et à donner des résultats inexacts.

Nous recommandons cette méthode de préférence à la méthode au carbonate. N'étant pas plus exacte que la méthode électrolytique, notre procédé a sur celle-ci l'avantage pratique de n'exiger aucun appareil coûteux.

Dosage des alcalis caustiques en présence d'alcalis carbonatés.

Par M. W. E. Ridenour.

(*Journal of the Franklin Institute*, 1901, p. 119).

L'examen des méthodes proposées pour le dosage des alcalis caustiques en présence d'alcalis carbonatés et pour celui des carbonates en présence d'hydrates alcalins a montré que la méthode de Thompson était la meilleure.

Thompson pèse une quantité déterminée de substance, la fait dissoudre dans l'eau et titre au moyen d'acide titré en employant, comme indicateur, la phénolphthaléine qui donne l'hydrate et la moitié du carbonate ; il ajoute ensuite de l'orangé de méthyle au liquide et continue de titrer pour avoir l'autre moitié du carbonate.

Pour vérifier cette méthode, une solution de carbonate de soude a été titrée au moyen d'une solution normale d'acide chlorhydrique. Voici les résultats obtenus.

132 DOSAGE DES ALCALIS CAUSTIQUES EN PRÉSENCE D'ALCALIS CARBONATÉS

Solution de carbonate de soude Centimètres cubes	Acide chlorhydrique normal Centimètres cubes	Indicateur
10	4,535	Orangé de méthyle
	{ 4,574	Phénolphtaléine
10	{ 4,985	Orangé de méthyle
	{ 9,749	Phénolphtaléine
20	{ 9,971	Orangé de méthyle
	Acide chlorhydrique décinormal Centimètres cubes	
10	94,78	Orangé de méthyle
	{ 45,026	Phénolphtaléine
10	{ 49,858	Orangé de méthyle

On a employé de l'acide titré (facteur = 1.6377) la solution de carbonate de soude a été suffisamment étendue, et la pointe de la burette a été maintenue au-dessous de la surface du liquide.

Les indicateurs ont aussi été essayés; 4 gouttes dissoutes dans 100 centimètres cubes d'eau donnaient immédiatement la coloration correspondante avec 1 goutte d'acide ou d'alcali normal.

Une solution de soude caustique chimiquement pure, titrée comme il a été indiqué plus haut, a donné les résultats suivants :

Solution NaOH	HCl normal	Indicateur
10 cc.	11,822 cc.	Orangé de méthyle
10 »	11,565 »	Phénolphtaléine
	11,257 »	Orangé de méthyle
10 »	11,565 »	Phénolphtaléine
	HCl décinormal	
	{ 2,67 cc.	Orangé de méthyle
10 »	{ 115,44 »	Phénolphtaléine

Comme ces résultats semblaient dénoter la présence de carbonate dans la soude caustique, 100 centimètres cubes de cette solution ont été additionnés d'une solution de chlorure de baryum, le mélange a été agité, additionné d'eau de manière à avoir 200 centimètres cubes et, après dépôt, le liquide clair a été titré.

Solution claire NaOH	HCl décinormal	Indicateur
20 cc.	{ 2,57 cc.	Orangé de méthyle
	{ 115,464 »	Phénolphtaléine

Il en résulte que si la solution de soude caustique contient du carbonate de soude, celui-ci ne peut pas être éliminé par l'addition d'une solution de chlorure de baryum.

En combinant la solution de soude caustique avec la solution de carbonate de soude dans différentes proportions, les résultats suivants ont été obtenus :

Solution NaOH	Solution Na ² CO ³	HCl normal	Indicateur
10 cc.	10 cc.	{ 16,088 cc.	Phénolphtaléine
		{ 5,191 »	Orangé de méthyle
10 »	10 »	21,2796	Orangé de méthyle
		{ 11,9762	Phénolphtaléine
10 »	1 »	{ 0,7196	Orangé de méthyle
		{ 12,9528	Phénolphtaléine
10 »	3 »	{ 1,6962	Orangé de méthyle
		HCl décinormal	
1 »	1 »	{ 15,98	Phénolphtaléine
		{ 5,60	Orangé de méthyle

En examinant ces résultats, on voit que la phénolphtaléine n'indique pas la moitié du carbonate, que celui-ci soit seul ou combiné à la soude caustique. Mais on constate en même temps qu'il existe un rapport défini entre les résultats du titrage du carbonate de soude pur obtenus avec l'orangé de méthyle seul comme indicateur et ceux obtenus en employant d'abord la phénolphtaléine et ensuite l'orangé de méthyle.

En multipliant par 2 le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal nécessaire pour neutraliser une quantité définie de carbonate de soude pur, nombre indiqué par l'orangé de méthyle (dans les expériences dans lesquelles on a employé d'abord la phénolphtaléine, ensuite l'orangé de méthyle) et divisant par le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal nécessaire pour neutraliser la même quantité de carbonate, nombre obtenu en employant l'orangé de méthyle comme seul indicateur, on a le facteur 104,5726 :

$$\frac{2 \times 4,985}{9,535} = 104,5726 \text{ (voir le premier tableau).}$$

Par conséquent, pour obtenir le nombre de centimètres cubes d'acide normal correspondant au carbonate contenu dans un mélange de soude caustique et de carbonate de soude, il faut multiplier par 2 le nombre de centimètres cubes d'acide normal indiqué par l'orangé de méthyle (lorsqu'on emploie l'un après l'autre le phénolphtaléine et l'orangé de méthyle) et diviser le produit par le facteur 104,5726.

MÉTALLURGIE

Sur la composition des gaz des hauts-fourneaux, les quantités et les pertes d'air introduit dans les hauts-fourneaux.

Par M. B. Osann.

(Stahl und Eisen, 1^{er} septembre 1901.)

J'ai déjà traité ce sujet ⁽¹⁾ et si je donne ici à nouveau les méthodes qui permettent de calculer la composition des gaz des hauts-fourneaux, si je les étends et leur adjoints diverses données qui peuvent être utiles en pratique, c'est en me basant sur divers points de vue : La connaissance de la composition des gaz sortant du gueulard est devenue plus importante qu'autrefois pour les moteurs à gaz pauvres. Il en est de même pour le calcul des quantités d'air à introduire par les tuyères. Les hauts-fourneaux modernes marchent avec une pression du vent élevée et les pertes d'air dans les pompes et les canalisations et surtout aux registres sont tout à fait différentes de ce qu'elles étaient autrefois. D'une façon générale, des conditions nouvelles ont rendu inutilisables les anciens principes expérimentaux.

D'après la composition des gaz du gueulard on doit pouvoir éclaircir la nature des phénomènes chimiques qui se passent dans le haut-fourneau. Il était intéressant de montrer si l'analyse de ces gaz confirme réellement l'idée que nous nous faisons de ces phénomènes. Ce n'est pas toujours le cas. Justement là où l'on devrait s'attendre à obtenir des gaz riches en oxyde de carbone, l'analyse fournit parfois un résultat contraire, résultat rendu sensible par la faible combustibilité du gaz.

Je me borne à cette constatation pour ne pas empiéter sur un mémoire spécial. Elle montre bien que je ne compte pas mettre de côté l'analyse des gaz. Mais je ferai observer que les prises d'essai et les analyses effectuées en cours de marche sont souvent entachées d'inexactitude. Il est, en effet, difficile d'observer les précautions d'une prise d'essai et d'une analyse scientifiques sans tomber dans certaines erreurs.

Il arrive aussi souvent que deux prises de gaz consécutives ne présentent pas la même composition, sans qu'on puisse savoir pourquoi. Cela provient, en partie, des difficultés inhérentes à l'opération ; en partie aussi probablement du fait qu'il se produit alternativement des phénomènes d'oxydation et de réduction dans le haut-fourneau.

Le procédé de calcul que nous indiquons ci-après donne, ce qui est très important à divers points de vue, un résultat moyen, où l'on ne tient pas compte de ces variations. Il se rapporte à l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'azote et la vapeur d'eau. On ne peut, en aucune façon, tenir compte des hydrocarbures ni de l'hydrogène. Ces composants représentent rarement plus de 0,5 % en poids de la totalité du gaz des hauts-fourneaux marchant avec le coke et ce chiffre n'est pas, selon toute vraisemblance, fréquemment atteint. On doit néanmoins en tenir compte lorsqu'on emploie les gaz des hauts-fourneaux pour actionner des moteurs.

Notre mode de calcul repose sur les simples considérations suivantes : Lorsqu'une quantité a de carbone brûle dans le four en dégageant w calories, on peut calculer la quantité x qui s'oxyde en acide carbonique et la quantité y qui s'oxyde en oxyde de carbone qu'elle fournit. Quand 1 kilogramme de carbone s'oxyde en acide carbonique, il se dégage 8080 calories et quand 1 kilogramme de carbone s'oxyde en oxyde de carbone il se dégage 2473 calories; on peut donc établir l'équation.

$$x \cdot 8080 + y \cdot 2473 = w$$

et comme $x + y = a$

$$x = \frac{w - 2473a}{5607}$$

Toutes les valeurs sont rapportées à 100 kilogrammes de fer obtenu. La valeur a représente la dépense en coke par 100 kilogrammes de fer diminuée de la teneur en cendres et en eau et de la proportion de carbone absorbée par le fer. La quantité w représente la totalité de la chaleur fournie par la combustion du carbone, mais ne comprend pas la chaleur apportée par les gaz des tuyères. Si l'on connaît les quantités x et y on connaît aussi la quantité z d'azote.

L'oxydation du carbone en oxyde et bioxyde nécessite les quantités suivantes d'oxygène :

$$\begin{array}{ccccccc} x & \text{kilogrammes de carbone} & \text{consomment} & \frac{8}{3} x & \text{kilogrammes d'oxygène} \\ y & \text{»} & \text{»} & \frac{4}{3} x & \text{»} & \text{»} \end{array}$$

Si cette quantité d'oxygène ne provenait que du vent des tuyères, en la multipliant par 77/23 on obtiendrait la quantité d'azote (l'air se compose de 77 parties en poids d'azote et de 23 parties d'oxygène et on peut négliger la teneur en eau et acide carbonique). Mais une partie de l'oxygène provient des oxydes de fer. Soit b la quantité d'oxygène provenant de la réduction des oxydes, on aura :

$$\text{Quantité d'azote} = z = \left(\frac{8}{3} x + \frac{4}{3} y - b \right) \frac{77}{23}.$$

(1) Stahl und Eisen, 1888, n° 9.

134 SUR LA COMPOSITION DES GAZ DES HAUTS-FOURNEAUX, SUR LES QUANTITÉS

Il faut encore tenir compte de la quantité d de vapeur d'eau et de la proportion c d'acide carbonique provenant de la décomposition des carbonates du minéral. Cette valeur c est particulièrement importante pour la question des moteurs à gaz. De même que le facteur a il faut la déterminer pour pouvoir se rendre compte des processus de combustion d'après l'analyse des gaz du gueulard et pour pouvoir calculer le débit des tuyères. Cette quantité d'acide carbonique, qui n'a rien à voir avec la combustion du carbone, ne fait que diminuer le pouvoir calorifique des gaz et doit être aussi réduite que possible. La quantité d de vapeur d'eau dans les gaz du gueulard a aussi son importance. Les quantités d'eau qui se condensent dans les canalisations un peu longues sont très importantes et représentent souvent les 50 % et plus de la teneur totale.

La composition en poids des gaz du gueulard est donc la suivante :

$$\text{Acide carbonique} = \frac{11}{3} x + c$$

$$\text{Oxyde de carbone} = \frac{7}{3} y$$

$$\text{Azote} = z = \left(\frac{8}{3} x + \frac{4}{3} y - b \right) \frac{77}{23}$$

$$\text{Vapeur d'eau} = d.$$

$$\text{On a, en outre, } y = \frac{w - 2476a}{5607}$$

$$y = a - x$$

Pour transformer les valeurs en poids en valeurs en volumes, on utilisera les valeurs suivantes :

1	kilogramme	CO ²	= 0,51	mètre cube	} sous 760 millimètres et à 0°
1	»	CO	= 0,80	»	
1	»	H ²	= 0,80	»	
1	»	H ² O	= 1,24	»	
1	»	air	= 0,77	»	
1	»	gaz du gueulard	= 0,74 à 0,78	mètre cube.	

On calcule directement à partir de la quantité d'azote, la quantité d'air à introduire par les tuyères. La proportion en poids d'azote dans l'air étant de 77 % on a :

$$\text{Quantité d'air à introduire} = 3 \frac{100}{78} \text{ kg} = 3 \frac{100}{77} \cdot 0,77 = 3 \text{ mètres cubes (sous 760 mm. et à 0°)}$$

Soit t la température de l'air, p la pression atmosphérique exprimée en centimètres de mercure, soit encore Q mètre cube, l'espace parcouru par le piston du compresseur par 100 kilogrammes de fer produit, l'effet utile de la soufflerie est :

$$Q \cdot \frac{\frac{z}{273} + \frac{r}{76}}{273 + t}$$

On ne peut conseiller de négliger complètement les différences de température et de pression, surtout aux différentes saisons. Chaque différence de 3° et chaque différence d'environ 0,7 c. de mercure équivalent à une variation de 1 % de la quantité d'air. Le fait connu de la surproduction des hauts-fourneaux de faible capacité pendant les mois d'hiver trouve ici son explication, bien que d'autres facteurs entrent aussi en jeu.

L'exemple suivant est très propre à montrer comment on obtient les quantités a, b, c, d et w . Le tableau ci-dessous ne nécessite aucune explication au sujet des quatre premières valeurs. Il en est autrement pour la quantité w . La quantité totale de chaleur w_1 , diminuée de la quantité de chaleur w_2 apportée par les gaz de la soufflerie représente la chaleur fournie par la combustion du coke : $W = W_2 - W_1$. On estime la valeur w_2 en se basant sur un effet utile moyen du compresseur égal à 66 %. Mais une faute d'estimation ne donne qu'une faible erreur sur le résultat. Il est beaucoup plus important de ne pouvoir qu'estimer la perte de chaleur par rayonnement, réfrigération par l'eau, etc. Même en calculant la perte par les gaz du gueulard, en supposant que leur poids soit égal à 1,45 fois le poids de l'air insufflé et leur chaleur spécifique égale à 0,24, la perte par rayonnement subsiste toujours assez indéterminée. C'est là le point faible de notre mode de calcul (1). La différence que nous calculons entre les quantités de chaleur apportées au haut-fourneau et celles qui en sortent n'est pas si exacte que l'erreur qu'elle comporte ne puisse être égale à la somme de toutes les autres erreurs de notre calcul.

Je crois que cela est très vraisemblable, un haut-fourneau travaillant avec du blanc-riche en silicium, par exemple, consomme, en effet, beaucoup plus de coke que la quantité qu'on prévoit par le calcul. 1 % de silicium correspond à $7830 - 1796 = 6034$ calories, ce qui ne fait qu'une majoration de 1,8 kil. de coke. L'expérience montre que cette quantité est loin d'être suffisante. Il faut donc que le rayonnement soit, dans ce cas, beaucoup plus considérable, ce qu'on ne peut guère admettre, ou bien que la réduction de la silice nécessite une beaucoup plus grande quantité de chaleur et cela d'autant plus que la

(1) Cf. WEDDING. *Stahl und Eisen*, 1897, p. 1029.

W_4 = Rendement total en calories pour 100 kilogrammes de fer.

Composants formant le laitier = 338 kg — (96 kg de matières ferrugineuses + $b = 44,5 + c = 30,3 + d = 57,5$) = 110,5 kg.

W_2 = Quantité de chaleur amenée par le gaz des tuyères.

Pour 100 kg de fer produit, le piston du compresseur a parcouru 558 mètres cubes. Pour un effet utile de 66 %, il est donc entré dans le haut-fourneau : $558 \times 0,66 \text{ mc.} = 558 \times 0,66 \times 1,29 = 775 \text{ kg d'air}$ dont la chaleur spécifique est 0,24 et la température 670°, ce qui fait :

$$W_9 = 475 \times 670 \times 0,24 = 76380 \text{ cal.}$$
$$W_2 = 475 \times 670 \times 0,24 = 76380 \text{ cal.}$$

0/0 en poids

$$CO_2 = x \frac{11}{3} + c = 108,1 \text{ kg.}$$
$$CO = y^{\frac{2}{3}} = 170,8 \text{ * } \dots \dots = 24,2$$
$$H^2 = z = 368,2 \text{ * } \dots = 52,2$$

.....	<u>704,6 kg</u>	<u>100,0</u>
-------	-----------------	--------------

Total.	<u>704,6 kg</u>
--------	-----------	-----------------

en en volumes

7.85 mètres cubes = 0.9 %

7,00 metres cubes = 9,9 %
19,36 » = 24,5 »

41,76	≈	52,8	≈
49,20	≈	54,0	≈

4, 2	»	—	»
10, 17	»	=	12, 8

50.1% mètres cubes

[illegible]

368 mdfnc anba)

368 metres cubes } sous 760 millimètres

res cubes

© 2006 Blackwell Publishing Ltd, *Journal of Internal Medicine* 260: 103–110

100

Quantité d'air = $368,2 \frac{100}{77} = 478$ kilogrammes = 368 mètres cubes } sous 760 millimètres Hg et à 0°
Gaz du gueulard = 704,6 kilogrammes = 557 mètres cubes

$$\frac{100}{\text{Quantité d'air}} = 368.2 = 1.8 \text{ kilogrammes} - 268 \text{ milligrammes}$$
$$\text{Quantite d'air} = 306,2 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 470 \text{ kilogrammes} = 368 \text{ metres cubes}$$

Gaz du gueulard = 704,6 kilogrammes = 557 mètres cubes

© 2007 The Authors
Journal compilation © 2007 Blackwell Publishing Ltd, *Journal of Internal Medicine* 262: 103–110

100

10

1. *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.

proportion de silicium dans le fer est plus considérable. Cela peut se faire directement ou indirectement, mais de telle sorte que le contenu du jour, fonte et laitier, atteigne une température plus élevée que dans le cas simple. Le fait est encore plus évident pour les hauts-fourneaux produisant du ferro-silicium. Le bilan du calorique de ces fours montre une perte par rayonnement considérable, perte que ne peut expliquer la diminution de la production journalière. Le même fait se produit pour les fers riches en manganèse. Peut-être arriverait-on à expliquer ces phénomènes en étudiant de près les chaleurs de fusion des diverses sortes de fer et des laitiers correspondants. Au lieu des chiffres moyens donnés pour ces chaleurs de fusion, il faudrait prendre des valeurs plus faibles lorsque le vent est froid, plus fortes lorsqu'il est chaud. On arriverait à faire disparaître les grandes différences de perte de calorique dans des conditions semblables. Tant qu'on tâtonne ainsi on doit dire que la peine prise pour un calcul tel que celui que nous avons effectué n'est pas en rapport avec la valeur du résultat.

J'ai effectué une série d'analyses des gaz du gueulard. J'en ai déduit les répartitions du calorique, et j'ai dressé le tableau suivant qui permet de trouver directement les valeurs de x , de y et de w ainsi que les quantités d'oxygène fixées lors de la combustion. J'admets le fait, rendu vraisemblable par ce qui précède, que lorsqu'on augmente la quantité de coke par 100 kilogrammes de fer produit, le rapport

$m = \frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}$ décroît, c'est-à-dire que la combustion se fait dans de moins bonnes conditions. C'est aussi naturel car on ne peut expliquer une faible consommation de coke que par une bonne combustion.

Les considérations suivantes conduisent aussi au même résultat : Comme on le sait, la formation d'acide carbonique est surtout due à l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxyde de fer. Supposons que tout l'oxygène de cet oxyde soit absorbé par l'oxyde de carbone, quand on augmente la quantité de coke, il reste une plus forte quantité de ce gaz et le rapport m décroît. Il est vrai que tout l'oxygène du minerai (mais seulement 45 à 80 %) n'est pas éliminé par réduction au moyen de l'oxyde de carbone. Mais l'expérience montre que ce mode de réduction est d'autant plus important que la charge de coke est plus modérée. Dans ce cas, la production d'acide carbonique est plus importante et le rapport m plus grand.

On effectue comme il suit le calcul de x , de y et de w lorsqu'on connaît le rapport $m = \frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}$.

$$m = \frac{x \frac{11}{3}}{y \frac{7}{3}} = \frac{1,57 x}{y}$$

comme $y = a - x$, il en résulte $1,57 x = am - xm$
ou

$$x = \frac{am}{1,57 + m}$$

et

$$W = 8080x + 2473y \text{ calories}$$

La quantité d'oxygène consommé dans la combustion est :

$$e = \frac{8}{3}x + \frac{4}{3}y$$

La quantité d'air à 0° et sous 760 millimètres est, en mètres cubes, de

$$\left(\frac{8}{3}x + \frac{4}{3}y - b\right) \frac{77}{23} \cdot \frac{100}{77} 0,77 = \left(\frac{8}{3}x + \frac{4}{3}y - b\right) 3,35 = \\ = (e - b) \frac{77}{23} \cdot \frac{100}{77} \cdot 0,77 = (e - b) \cdot 3,35$$

Pour calculer rapidement b et c nous donnerons les indications suivantes :

En ce qui concerne d'abord la quantité d'oxygène cédée lors de la réduction :

Kg	à l'état de	cède Kg. O ³
1 Fe	Fe ² O ³	0,43
1 Fe	FeO	0,29
1 Fe	Fe ³ O ⁴	0,38
1 Si	SiO ²	1,14
1 Mn	Mn ³ O ⁴	0,39
1 P	P ² O ⁵	1,29
		0,43 - 0,29 = - 0,14
		0,43 - 0,38 = - 0,05
		1,14 - 0,43 = + 0,71
		0,43 - 0,39 = - 0,04
		1,29 - 0,43 = + 0,86

100 kilogrammes de fer renfermant 3,5 % C₁, 0,5 % Si, 0,3 % P et 1,0 % Mn, correspondent à un départ d'oxygène du minerai de

$$b = 96,5 \times 0,43 + 0,5 \times 0,71 + 0,3 \times 0,86 - 1,0 \times 0,04 = 42,07 \text{ kilogrammes}$$

si tout le fer était à l'état de peroxyde. La teneur en manganèse ne donne qu'une différence très faible.

TABLEAU I

Carbone employé pour la combustion	$m = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$	Quantité de chaleur fournie par la combustion	Quantités x et y de carbone oxydées en CO_2 et CO		CO_2 et CO formés pendant la combustion		Quantité d'oxygène consommée dans la combustion	Quantités d'air en mètres cubes à 0° et sous 760 millimètres Hg au cas où									
			y		CO_2			$b = 38$		$b = 40$		$b = 42$		$b = 44$		$b = 46$	
			kilog.	kilog.	kilog.	kilog.		de fer	de carbone	de fer	de carbone	de fer	de carbone	de fer	de carbone	de fer	de carbone
60	1,23	296,405	26,4	33,6	96,8	78,4	kilog.	258,6	431	251,9	419	245,2	408	238,5	397	231,8	386
70	0,92	318,331	25,9	44,1	95,0	102,9	kilog.	301,2	430	294,5	420	287,8	411	281,1	402	274,4	392
80	0,69	334,651	24,4	55,6	89,5	129,7	kilog.	339,0	424	332,3	415	325,6	407	318,9	399	312,2	390
90	0,52	348,167	22,4	67,6	82,1	158,7	kilog.	374,9	416	368,2	408	361,5	401	354,8	394	348,1	387
100	0,41	363,365	20,7	79,3	75,9	185,0	kilog.	411,7	412	405,0	405	398,3	398	391,6	392	384,9	385
110	0,33	379,124	19,1	90,9	70,0	212,1	kilog.	449,2	408	442,5	401	435,8	395	429,1	389	422,4	384
120	0,26	392,079	17,0	103,0	62,3	240,3	kilog.	484,7	404	478,0	399	471,3	393	464,6	387	457,9	382
130	0,21	407,077	15,3	114,7	56,1	267,6	kilog.	521,6	401	514,9	396	508,2	391	501,5	376	494,8	381
140	0,18	426,960	14,4	125,6	52,8	293,1	kilog.	562,5	402	555,8	397	549,1	392	542,4	387	535,7	382

Nous avons calculé de même les valeurs de b pour diverses sortes de fer, toujours en admettant que le minerai traité soit du peroxyde

Fer à puddler et acier à 0,3 % P, 0,5 % Si, 1 à 2 % Mn.	$b = 46,10$
Fer Thomas à 1,7 % P, 3,5 % C, 0,5 % Si	$b = 43,3$
Bessmer brut à 3,5 % C, 0,1 % P, 1,5 à 2,5 % Si	$b = 42,6$ à $43,3$
Fonte à 0,1 % P	$b = 42,8$ à $43,4$
Fonte à 0,6 % P	$b = 43,2$ à $43,8$
Fonte à 1,7 % P	$b = 44,1$ à $44,7$

Il faut modifier ces chiffres lorsqu'on utilise des minerais renfermant du protoxyde de fer, du fer oxydé magnétique, du fer spathique, des scories de puddlage ou de fonte, etc. Si les 10 % du fer obtenu proviennent de sidérose, qu'on peut considérer comme totalement ferreux, b décroît de 0,5 kil. Si l'on a, dans la même proportion, des scories de puddlage ou de fonte, où les 80 % du fer sont à l'état de protoxyde, b diminue de 1,1 kil. Après grillage, la sidérose ne renferme que de faibles proportions de protoxyde; sinon elle renferme toujours des quantités notables d'oxyde.

Nous avons représenté par c la quantité d'acide carbonique éliminé. Soit s le poids total de minerai, de fondant et des cendres du combustible par 100 kilogrammes de fer. Si de ce total nous soustrayons la somme des poids du fer diminué de ses impuretés (3,5 % environ en moyenne), de l'oxygène b et de l'eau d , nous obtiendrons le poids de c et du laitier. Admettons que les 5 % du laitier soient formés de protoxydes de fer et de manganèse et de soufre — hypothèse assez exacte dans le cas des minerais pauvres en manganèse —, il reste 95 % pour la silice et l'alumine d'une part et la chaux d'autre part. Ces composants sont en rapports variables de 100 : 60 à 100 : 100, en moyenne 100 : 85. 100 kilogrammes de chaux se combinent à 79 kilogrammes d'acide carbonique, et 85 kilogrammes à 67 kilogramme d'acide carbonique. Nous aurons donc l'équation :

$$c = [s - (96,5 + b + d)] \frac{95}{100} \cdot \frac{67}{100 + 85 + 67}.$$

Le coefficient $\frac{95}{100} \cdot \frac{67}{100 + 85 + 67} = 0,253$ varie comme suit, suivant la valeur du rapport de la silice et de l'alumine à la chaux.

Rapport	Coefficient
100 : 60	0,216
100 : 70	0,232
100 : 80	0,246
100 : 90	0,258
100 : 100	0,269

La composition du laitier est connue de chaque industriel et le calcul que nous venons d'indiquer conduit souvent plus rapidement et plus exactement au résultat que la teneur en acide carbonique du minerai, en admettant que ni le manganèse ni le magnésium existant ne nécessitent une correction sensible. Même dans le cas contraire, on peut rendre notre formule utilisable en la modifiant légèrement.

Le tableau suivant donne un aperçu de la composition des gaz du gueulard pour diverses charges de coke par 100 kilogrammes de fer. On a estimé cette composition en supposant $b = 42$ kilogrammes. On a admis que la teneur en eau de la charge était de 4 % et l'on a fait varier c de 25 à 45 kilogrammes, suivant la quantité de coke employée. Même au point de vue de la teneur en acide carbonique de la charge, un haut-fourneau, marchant avec une faible dépense de combustible, doit être, selon toute vraisemblance, dans des conditions favorables et inversement.

On doit pouvoir abaisser notablement la quantité de vapeur d'eau que renferme le gaz. Tandis que, d'une façon générale, on ne peut modifier la composition du gaz, au point de vue des autres constituants; par la canalisation elle-même, on peut faire beaucoup pour la teneur en eau. Il faut tenir compte du fait que le moyen le plus efficace dans ce cas est d'employer des canalisations longues et spacieuses où les gaz puissent séjourner et se refroidir, alors même que les purificateurs centrifuges suffiraient à résoudre la question des poussières. L'humidité du gaz influe notablement sur son pouvoir calorifique.

Il résulte du tableau ci-dessous qu'on déduit simplement le volume des gaz du gueulard en multipliant par 1,4 le volume d'air insufflé. Pour passer des volumes aux poids, on admettra qu'un mètre cube de gaz pèse 1,3 kil. Si l'on veut déterminer les sections des conduites, il faudra tenir compte, en outre, de la température du gaz.

Le pouvoir calorifique au mètre cube indiqué ne comprend la quantité de chaleur fournie par l'hydrogène et les hydrocarbures que renferme le gaz, 1 kilogramme d'hydrogène fournit 29 000 calories et 1 kilogramme d'éthylène 12 000 calories, ces quantités de chaleur sont donc très importantes. Je ne crois pas me tromper en pensant que le développement des moteurs à gaz pauvres a été retardé par le fait qu'on avait trop peu compté sur l'importance de ces composants. Si le gaz renferme seulement 0,2 % d'hydrogène (en poids), son pouvoir calorifique en augmente de 10 %. On observe la même élévation pour une teneur en éthylène de 0,45 %. D'après Stöckmann (Die Gase der Hochofen und Siemensgeneratoren, Ruhrort, 1876) on trouve des gaz renfermant beaucoup plus d'hydrogène que cela. Cet auteur a trouvé, comme maximum de chiffres assez divergents, 4,97 % H² et 0,76 % C²H⁴. En poids, ces nombres représentent 0,36 % H² et 0,3 % C²H⁴. Il serait hasardeux de tirer des conclusions sur la proportion minimale de ces composants. On pourrait aussi utiliser, pour résoudre cette question, les résultats de mesures calorimétriques. Il serait très désirable qu'en détermine dans quelles

TABLEAU I. — GAZ DU GUEULARD PAR 100 KILOGRAMMES DE FER OBTENUS

Carbone disponible = <i>a</i> . . . Oxygène éliminé par réduction = <i>b</i> . . . Acide carbonique éliminé du miné- ral et des fondants	60 kilogrammes			70 kilogrammes			80 kilogrammes			90 kilogrammes		
	42	»	»	42	»	»	42	»	»	42	»	»
25	»	»	»	27,5	»	»	30	»	»	32,6	»	»
kilog.	mét. cube	o/o	kilog.	mét. cube	o/o	kilog.	mét. cube	o/o	kilog.	mét. cube	o/o	kilog.
121,8	62,1	18,1	122,5	62,5	15,6	119,5	60,9	13,4	114,6	58,4	41,5	
78,4	62,7	18,2	102,9	82,4	20,5	129,7	103,8	22,8	157,7	126,2	24,9	
245,2	196,2	57,0	287,8	230,2	57,4	323,6	260,5	57,4	361,2	289,2	57,1	
18,4	23,0	6,5	21,0	26,0	6,5	23,4	29,0	6,4	26,0	32,0	6,5	
463,8	344,0	100,0	534,2	401,1	100,0	598,2	454,2	100,0	659,8	505,8	100,0	
Poids de 1 mc. de gaz à 0° et sous 76 cm. de mercure.	1,35											
1 kilogramme de gaz occupe. . .		0,74				1,32	0,76					
Quantité d'air d'après le tableau précédent		245,2		287,7			325,6			361,1		
Rapport du gaz à l'air		1,42 : 1					1,37 : 1					
Quantité de chaleur dégagée lors de la combustion de 1 mc de gaz par l'oxydation du CO qu'il renferme.		548 calories		671 calories			687 calories			749 calories		

TABLEAU II

	100 kilogrammes			110 kilogrammes			120 kilogrammes			130 kilogrammes			140 kilogrammes		
	kg	mc	o/o	kg	mc	o/o	kg	mc	o/o	kg	mc	o/o	kg	mc	o/o
Carbone disponible = a.															
Oxygène éliminé par réduction = b.	42	»		42	»		42	»		42	»		42	»	
Acide carbonique éliminé du minerai et des fondants = c	35	»		37,5	»		40	»		42,5	»		45	»	
CO ²	110,8	56,6	10,2	107,5	54,8	9,9	102,3	52,2	7,9	98,6	50,3	7,0	97,8	48,9	6,4
CO	185,0	148,0	26,5	212,1	169,7	27,8	240,3	192,2	29,0	267,6	214,1	30,0	293,1	234,3	30,5
Az	398,3	318,6	57,1	435,8	348,6	57,1	471,3	377,0	56,9	508,2	406,6	56,8	549,1	439,3	57,1
H ² O	28,0	35,0	6,2	30,0	37,0	6,1	33,0	41,0	6,0	35,0	44,0	6,2	37,0	46,0	6,0
Total	732,2	558,2	100,0	785,4	610,1	100,0	846,9	662,4	100,0	999,4	715,0	100,0	977,0	768,7	100,0
Poids de 1 mc de gaz à 0° et sous 76 cm. de mercure	1,29												1,27		
1 kilog. de gaz occupe		0,77						0,78						0,78	
Quantité d'air (tabl. précéd.)		398,3						471,3						549,1	
Rapport du gaz à l'air		1,4 : 1						1,40 : 1						1,4 : 1	
Quantité de chaleur dégagée lors de la combustion du gaz par l'oxydation du CO qu'il renferme															
			796 calories			835 calories			872 calories			899 calories			916 calories

conditions il se forme de l'hydrogène et des hydrocarbures et dans quelle mesure ils influent sur le pouvoir calorifique du gaz. Selon toute vraisemblance, on trouverait des valeurs différentes suivant le moment de la prise d'essai, cela à cause de la variabilité des réactions.

Les deux tableaux qui précèdent ont été établis en prenant comme base la valeur réelle du rapport $m = \frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}$. Nous avons, en outre, calculé ces résultats en admettant, pour $a = 100$, $m = 0,51$ au lieu de $0,41$. Ce n'est qu'à titre d'exemple, cette différence représente en effet, à notre avis, l'erreur maximale qu'on puisse commettre.

Gaz du gueulard par 100 kilogrammes de fer obtenu

	$a = 100$					
	1. $m = 0,51$			2. $m = 0,41$		
	kg	mc	‰	kg	mc	‰
Acide carbonique	124,8	64	11,2	110,9	110,9	10,2
Oxyde de carbone	176,2	141	24,6	185,0	185,0	26,5
Azote	415,0	332	58,1	398,3	398,6	57,1
Eau	28,0	35	6,1	28,0	35,0	6,2
Total	744,0	572	100,0	722,2	558,2	100,9
Pouvoir calorifique de 1 mc. de gaz . .	740 calories			796 calories		
Quantité d'air	415 mètres cubes			398,3 mètres cubes		

Comme on le voit, même dans ce cas invraisemblable, les divergences ne sont pas par trop considérables. En particulier, les quantités d'air à insuffler ne diffèrent que de 17 mètres cubes, soit environ 4 ‰. Les quantités de gaz du gueulard ne varient que de 2,5 ‰. Ce dernier fait, comme la teneur à peu près constante en azote, qu'on peut observer dans le tableau II, est caractéristique. Il est indifférent, en ce qui concerne le volume final, que a kilogramme de carbone s'oxydent en acide carbonique ou en oxyde de carbone.

$$a \frac{11}{3} \cdot 0,51 = a \frac{7}{3} \cdot 0,8 = 1,87 a$$

100 kilogrammes de carbone brûlant à l'air donnent toujours 187 mètres cubes de gaz, que ce soit de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone ou un mélange des deux oxydes qui se soit formé. Ce n'est que la quantité d'air à fournir qui varie d'un cas à l'autre.

En poursuivant ces considérations, si l'on suppose le cas tout à fait impossible où $m = 0,61$, on trouverait, avec l'exemple précédent, qu'il faut fournir 436 mètres cubes d'air au lieu de 398 mètres cubes, soit une différence d'environ 9 ‰.

Il faut aussi tenir compte des valeurs numériques de a et de b . On peut les obtenir facilement toutes deux. Même, lorsque, dans le calcul de b , on compte une partie du protoxyde de fer comme peroxyde, on ne commet relativement qu'une faible erreur.

Lorsqu'il s'agit d'établir la consommation d'air d'un haut-fourneau, on compare habituellement l'espace parcouru par le piston du compresseur, dans un temps donné, avec la quantité de fer produite dans le même temps. Pour les sortes courantes de fer on obtient ainsi de 3 500 à 9 600 mètres cubes d'air par tonne de fonte. Quand on veut utiliser ces nombres, pour comparer entre eux des hauts-fourneaux isolés ou des usines métallurgiques, on se heurte à des difficultés qui proviennent des différences de conditions opératoires. A mon avis, il est plus logique de rapporter les quantités d'air à la tonne de coke consommé. On obtient ainsi des valeurs comparables et l'on peut, grâce à elles, calculer directement l'effet utile de la soufflerie en se servant du tableau I. Il est aussi beaucoup plus facile d'établir la quantité de combustible dépensé en 24 heures que la quantité de fonte produite dans le même temps. Comme on le sait, il reste souvent du fer adhérent en différents points, les premières portions de coulée sont plus ou moins riches en fer, ce qui crée des irrégularités. Enfin, on ne peut maintenir constant chaque jour le nombre des coulées. Si l'on fait pendant 2 jours 4 coulées par jour pour un haut-fourneau, on en fera, par exemple, 5 le troisième jour, la production journalière subit donc de fortes variations. Toutes ces difficultés sont éliminées si l'on déduit directement la consommation journalière de coke du nombre des charges. Supposons un haut-fourneau brûlant 250 tonnes de combustible par 24 heures, pendant ce temps les pistons des compresseurs ont parcouru un volume de 1 200 000 mètres cubes; on a donc dépensé 4 800 mètres cubes d'air par tonne de coke. Comptons qu'il y a 12 ‰ de cendres, 10 ‰ d'eau et que le fer renferme 4 ‰ de carbone (pour 125 kilogrammes de coke par 100 kilogrammes de fer cela fait environ 3,2 kil. de carbone fixé par 100 kilogrammes de combustible).

Une tonne de coke équivaut donc à :

$$1\,000 - (120 + 100 + 32) = 748 \text{ kilogrammes de combustible utile.}$$

On a donc dépensé, par kilogramme de carbone

$$\frac{4\,800}{7,48} = 6,42 \text{ mètres cubes d'air.}$$

D'après le tableau I, pour $b = 42$ et $a = 95$ environ, un haut-fourneau consomme 4,0 m. c. par kilogramme de carbone. L'effet utile de la soufflerie est donc

$$\frac{4,00}{6,42} = 62 \text{ } \%.$$

Ce que nous avons dit précédemment au sujet de la consommation d'air des hauts-fourneaux modernes nous conduit aux considérations suivantes : Une soufflerie qui comprimait à 0,3 atm. doit maintenant donner le vent à 0,5 atm. L'action de l'espace nuisible est donc devenue de 66 % plus efficace. A la fin de la course, il se trouve devant le piston, dans l'espace nuisible, de l'air comprimé qui, lorsque le piston rétrograde, se détend jusqu'à ce qu'il ait atteint la pression atmosphérique ; ce n'est qu'à ce moment que l'aspiration commence à s'effectuer. Jusqu'à ce point l'énergie consommée est perdue. Plus forte est la pression, plus importante est la perte. En outre, à mesure que l'on augmente la pression, le cylindre prend une température plus élevée et la communique à l'air aspiré. Celui-ci se dilate et il en faut un poids moindre pour occuper toute la capacité qui lui est offerte. Cette perte, toutes choses égales d'ailleurs, augmentera aussi à mesure que croîtra la pression. En outre, toutes les fuites des clapets, des robinets, des pistons, des canalisations, des registres et des pièces des tuyères prennent beaucoup plus d'importance à mesure qu'on augmente la pression du vent. Les vitesses d'écoulement d'un gaz par un même orifice sont entre elles, lorsqu'il est soumis aux pressions h_1 et h_2 , comme :

$$\sqrt{2gh_1} : \sqrt{2gh_2}$$

Supposons des pressions de 0,3 et de 0,5 kil. L'eau pèse 773 fois plus que l'air à volume égal et une pression de 1 kilogramme est équilibrée par une colonne d'eau de 10,3 m. de hauteur ; on aura donc :

$$\sqrt{2gh_1} = \sqrt{2 \times 9,81 \times 10,3 \times 773 \times 0,3} = 217 \text{ mètres}$$

$$\sqrt{2gh_2} = \sqrt{2 \times 9,81 \times 10,3 \times 773 \times 0,5} = 280 \text{ mètres}$$

A conditions égales les pertes augmenteront donc de 30 %.

Il est très possible que les progrès effectués dans la construction des machines soufflantes actuellement employées ne soient pas suffisants pour compenser ce déchet. Il en résulterait un effet utile moindre de ces machines. Citons encore le peu d'étanchéité des registres à air chaud. Ils rendent de bons services lorsqu'ils donnent sur l'extérieur ou sur les réchauffeurs, c'est-à-dire lorsque, d'un côté, ils supportent la pression totale du vent et que, de l'autre, la pression est égale ou inférieure à celle de l'atmosphère. Il en est autrement lorsqu'ils sont intercalés dans la conduite entre deux hauts fourneaux marchant à des pressions de vent différentes. Dans ce cas, la différence des pressions ne suffit pas, le plus souvent, à maintenir les bords du registre appliqués contre sa rainure et il se produit une ouverture donnant passage à l'air. Il en résulte souvent que, malgré le surcroît de travail consommé à la soufflerie on n'atteint pas une plus forte pression pour le haut-fourneau considéré. S'il y a plus de deux hauts-fourneaux, les conditions sont encore plus compliquées. Un industriel me disait, à ce sujet, ce mot plaisant, mais qui m'a frappé : « Le vent se promène dans l'usine ».

Pour apprécier un peu exactement l'influence de ce facteur, supposons le cas où, d'un côté du registre, la pression est de 0,5 atm. et de l'autre de 0,3 atm. Nous supposerons encore que la fermeture n'est pas étendue mais qu'il y a un espace libre de 1 centimètre de large sur une longueur, qui dépend du diamètre de la canalisation, de 2,4 m. de long. La vitesse d'écoulement du gaz à travers cet orifice sera :

$$v = 0,7 \sqrt{2gh}$$

en prenant un coefficient d'écoulement de 0,7 d'autre part :

$$h = (0,5 - 0,3) \times 10,3 \times 773 = 1592$$

et

$$v = 124 \text{ m.}$$

La quantité d'air qui passe par seconde est donc :

$$Q = 124 \times 2,4 \times 0,01 = 3,0 \text{ mètres cubes par seconde}$$

soit de 180 mètres cubes à la minute. La température du gaz étant de 680°, ce volume, réduit à 0°, représente 72 mètres cubes.

Un haut-fourneau, produisant 120 kilogrammes de fer à la minute, consomme dans ce laps de temps 433 mètres cubes d'air. Pour équilibrer la perte au registre il faut donc fournir à la soufflerie un supplément de travail de 17 %. Selon toute vraisemblance le cas que nous venons d'examiner est bien éloigné de la limite supérieure des pertes possibles. Il montre, néanmoins, l'importance de pertes qui paraissent, de prime abord, négligeables. Si la soufflerie ne permet pas de compenser ces pertes, le haut-fourneau ne reçoit pas la quantité d'air voulue et, le plus souvent, marche mal. Cet exemple montre aussi d'une façon tangible que, pour les nouvelles installations de grands hauts-fourneaux, il faut prévoir une latitude beaucoup plus grande des appareils que celle que nécessitaient les systèmes à basse pression.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 2 décembre. — Sur les singularités essentielles des équations différentielles. Note de M. PAUL PAINLEVÉ.

— M. HATT fait connaître à l'Académie que le service hydrographique de la marine a reçu tout récemment un appareil à prédire les marées construit sous la direction de son illustre associé Lord Kelvin.

— M. DUCLAUX présente à l'Académie son ouvrage intitulé « Hygiène Sociale ».

— MM. DYBOWSKY et LANDRIN demandent l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par eux le 11 février 1901, et relatif à leurs recherches sur l'Hoga et sur l'alcaloïde qu'il renferme.

— Observations des Léonides faites à Athènes, par M. D. EGINITIS.

— Sur la déformation des surfaces, et, en particulier, des quadriques. Note de M. RAFFY.

— Calcul des racines réelles d'une équation. Note de M. A. PELLET.

— Sur le nombre des racines communes à plusieurs équations. Note de M. TZITZEICA.

— Sur une application de la chambre claire de Govi à la réalisation d'un appareil vérificateur des règles et des plans. Note de M. LAFAY.

— Méthode permettant d'évaluer en valeur absolue les très basses températures. Note de M. HENRI PELLAT.

Cette méthode a pour point de départ le phénomène de Peltier, c'est donc une méthode thermoélectrique consistant dans l'emploi d'un couple fer-zinc qui jouit d'un grand pouvoir thermoélectrique aux basses températures.

— Sur l'application des équations de Lagrange aux phénomènes électrodynamiques. Note de M. CARVALLO.

1° L'expérience de la roue de Barlow montre que les équations de Lagrange ne sont pas toujours applicables aux phénomènes électrodynamiques, notamment dans le cas des conducteurs à deux ou trois dimensions; 2° Elle offre une grande analogie avec le roulement du cerceau; 3° Elle semble confirmer les deux principes, fondamentaux, et d'ailleurs leurs corrélatifs, de Maxwell : l'énergie d'un système de courants est une énergie cinétique; les forces électrodynamique et les forces électromotrice d'induction sont des forces d'inertie.

— Sur la décharge disruptive dans les électrolytes. Note de M. BAYARD.

— Sur l'étincelle de l'excitateur de Hertz. Note de M. D. TISSOT.

— Sur la radioactivité induite provoquée par des sels de sodium. Note de MM. P. CURIE et A. DEBIERNE.

On sait que tous les corps deviennent radioactifs lorsqu'ils sont enfermés en vase clos avec un sel solide de baryum radifère. Cette radioactivité, dite induite, s'obtient encore en remplaçant le sel de baryum solide par sa solution aqueuse. Cette disposition est préférable à l'autre parce que les effets obtenus sont plus réguliers et plus intenses. Le rayonnement des corps activés est, comme celui des sels de sodium lui-même, composé de rayons déviables et non déviables dans un champ magnétique. L'activité induite est indépendante de la pression et de la nature des gaz qui existe dans l'enceinte activante.

— Influence des substances radioactives sur la luminescence des gaz. Note de M. ALIX de HEMPTINNE.

Si l'on approche des substances radioactives d'un tube contenant de l'air à faible pression et soumis à des vibrations électriques, celui-ci devient lumineux à la pression de 44 millimètres, alors que sans la substance, la pression doit être diminuée jusqu'à 33 millimètres.

— Contribution à l'étude des alliages étain-aluminium. Note de M. LÉON GUILLET.

En appliquant la méthode déjà décrite, l'auteur a pu isoler à l'état cristallisé et à l'état de poudre cristalline les deux combinaisons Al^4Sn et $AlSn$.

— Action des bases pyridiques sur les quinones tétrachlorées. Note de M. HENRI IMBERT.

La conclusion à tirer de cette note c'est que le noyau pyridique est lié à un seul atome de carbone au noyau quinonique et que l'oxhydrile contenu dans ces dérivés ne peut dès lors se trouver que dans ce noyau.

— Sur le *Dorstenia Klaineana* lierre du Gabon et sur la composition chimique de sa racine comparée à celle du *Dorstenia Brasiliensis* Lam. Note de MM. HECKEL et F. SCHLAGDENHAUFFEN.

Sous le nom d'*Hondo* en langage mpoungué et *Enzemezi* en pahouin, on connaît au Gabon un arbrisseau assez communément répandu dans notre possession africaine et que M. Pierre a nommé *Dorstenia Klaineana*.

L'étude chimique de la racine de ce végétal a permis d'isoler au moyen de l'éther de pétrole des aiguilles incolores fusibles à 180° et qui rappellent la coumarine; ce corps a été désigné sous le nom de *pseudo coumarine*. L'extrait chloroformique contient des résines; l'extrait alcoolique est constitué également par des résines et du tannin. L'eau enlève à la poudre primitive une grande quantité d'amidon.

La racine de *Dorstenia brasiliensis*, soumise au même traitement, cède à l'éther de pétrole des cristaux fusibles à 189°. L'extrait chloroformique ainsi que l'extrait alcoolique présentent la même composition que ceux de l'*Hondo*; les matières ligneuses cellulosiques, sucrées et amylacées, sont en moins grande proportion que dans l'*Hondo*.

— Composition des hydrates de carbone de réserve de l'albumen des graines de quelques liliacées et en particulier du Petit-Houx. Note de M. GEORGES DUBOT.

Les hydrates de carbone de réserve du Petit-Houx sont constitués par du saccharose, des mannanes, des dextranes et une petite quantité de pentosanes.

— Sur la composition des blés durs et sur la constitution physique de leur gluten. Note de M. FLEURENT.

Les blés durs contiennent au moins 2,5 % d'albumen de plus que les blés tendres. Ils sont plus riches en gluten que les plus riches des blés tendres, sous ce rapport, le blé de Taganrog est particulièrement remarquable. Ils contiennent 1 à 1,7 % de plus de sucre et 1,5 de plus de sucre et de matières azotées additionnés ensemble. La congutine est en plus forte proportion dans le gluten. C'est ce qui explique sa ténacité et son manque absolu d'élasticité, c'est pour cela que les blés sont un mauvais pain et qu'ils sont surtout utilisés pour fabrication des pâtes.

— Sur les modifications que subit l'hémoglobine du sang sous l'influence de la dépression atmosphérique. Note de M. J. VALLOT.

— Les phénomènes physiques et chimiques de la respiration à différentes altitudes pendant une ascension en ballon. Note de MM. J. TISSOT et HALLION.

— Nouvelles recherches sur la dissociation de l'hémoglobine oxycarbonée. Note de M. GRÉHANT.

Dans les vingt premières minutes après l'empoisonnement, l'animal, respirant l'air pur, le chiffre de l'oxyde de carbone dans le sang reste presque constant. L'animal respirant de l'oxygène, il y a une chute rapide du chiffre de l'oxyde de carbone qui diminue beaucoup plus vite.

— Recherches sur l'effet des piqûres du *Latrodectus* 13 *Guttatus* Rossi ou Malmignatte. Note de M. BORDAS.

Les *Latrodectus* possèdent de fortes glandes venimeuses qui sont placées à la face dorsale du céphalo-thorax et s'ouvrent à l'extrémité des chélicères. La piqûre de ces arachnides est considérée comme dangereuse et même mortelle. Il n'en est rien, elle ne produit qu'une légère inflammation locale suivie de fortes démangeaisons, elle n'est mortelle que pour les insectes et non pour l'homme et les gros animaux.

Influence des intoxications des générateurs sur les tares des rejetons (dystrophie osseuse). Lésions tuberculiformes sans microbes. Note de MM. CHARRIN et Gabriel DELAMARE.

— Sur deux maladies non décrites des feuilles de chrysanthèmes. Note de M. JOFFRIN.

— Sur l'existence d'un principe toxique pour le poirier, dans les baies, les graines et les plantules du gui. Note de M. Emile LAURENT.

— Phénomènes de capture des cours d'eau superficiels par les cours d'eau souterrains, dans les régions calcaires. Note de M. E. FOURNIER.

— Sur les trois séries cristallophyliennes des Alpes Occidentales. Note de M. Pierre TERMIER.

— Complément expérimental à l'histoire des galets striés. Note de M. Stanislas MEUNIER.

Séance du 9 décembre 1901. — Sur la connexion des surfaces algébriques. Note de M. H. POINCARÉ.

— Etudes sur le radium, par M. BERTHELOT.

Poursuivant ses recherches sur les propriétés chimiques du radium, M. Berthelot s'est attaché à la décomposition de l'acide iodique anhydre I_2O_5 aussi pur que possible, en raison du caractère endothermique de cette décomposition. Deux points ont été examinés, savoir : le rôle de la phosphorescence et l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu par l'intervention du nouvel élément. Ces essais ont été faits dans une enceinte mise à l'abri de toute introduction de lumière extérieure. L'opération a eu lieu à une température voisine de 10° et à une température de 100° , toujours sous une pression très voisine de la pression atmosphérique et en prolongeant les actions pendant un temps plus ou moins long. Trois expériences ont été faites, une à blanc, une en présence d'un tube contenant du radium susceptible d'agir par sa phosphorescence ; enfin, une expérience en présence du même tube entouré de papier noir. Le poids de la matière mise en œuvre étant égal à 0,145 renfermant environ un huitième de son poids de chlorure de radium, soit un peu moins de 2 centigrammes, le surplus étant du chlorure de baryum.

Cette matière était contenue dans un très petit tube de verre scellé, verre plombé dans la première série, verre exempt de plomb dans la seconde ; ce tube était entouré d'un tube mince un peu plus large, lequel était environné d'anhydride iodique blanc (4 à 5 grammes).

Sans entrer dans les détails des opérations nous dirons que la décomposition de l'acide iodique n'a été manifestée que sous l'influence du radium exercée sans l'intermédiaire de papier noir ; c'est-à-dire dans des conditions où la phosphorescence du mélange se manifeste. Les radiations qui produisent cette phosphorescence, par suite d'une double transformation de l'énergie, ont donc joué dans l'essai actuel un rôle caractéristique.

Trois autres essais dirigés de la même façon ont été exécutés à 100° , bien qu'à cette température la radioactivité du radium ne change pas, d'après M. Becquerel, de -200° à 100° ; mais ils ont été faits dans la pensée que l'acide iodique serait plus altérable à cette température. Or, il semble d'après ces expériences que l'anhydride iodique n'ait pas éprouvé de décomposition appréciable même par son changement de teinte. Entre les durées de ces expériences et de celle qui a été faite à 10° , le rapport trouve $\frac{168}{3} = 56$, montre que la variation dans la décomposition de l'acide iodique apportée par une température élevée, si elle existe, serait incomparablement moindre que pour l'éthérification ; cependant, il n'y a pas ici réversibilité comme dans le cas de l'éthérification. Ici se place une remarque, c'est que le temps de la réaction a suffi pour colorer d'une nuance violette le tube non plombé contenant le mélange, c'est-à-dire pour suroxyder le manganèse. On peut dire que la réaction la plus facile est ici la peroxydation, c'est-à-dire une réaction exothermique qui est due au système, verre et oxygène agissant en présence du radium, tandis que la décomposition de l'acide iodique qui est endother-

mique et due seulement aux radiations du radium est la moins facile. Ceci est conforme aux lois de la thermochimie.

Quant à l'énergie développée, suivant M. Becquerel, par une couche de matière radioactive analogue à celle employée, de 2 millimètres d'épaisseur sur 1 centimètre carré de surface, elle vaut 5 unités CGS d'énergie par seconde; tandis que 10 unités absolues de ce genre valent 0,2394 gr.-cal. On peut donc calculer que la quantité d'iode mise en liberté est égale à $1/200$ de milligramme. Ce n'est là qu'une donnée approximative.

— Sur la radioactivité de l'uranium. Note de M. H. BECQUEREL.

La radioactivité de l'uranium est-elle due simplement à un mélange d'un corps actif ou à une propriété du métal lui-même? Il semblerait, d'une part, d'après les recherches de MM. Giesel et Crookes qui ont obtenu des préparations d'uranium de moins en moins actives et même du nitrate d'uranium inactif, et, d'après les recherches mêmes de M. Becquerel, que la radioactivité de l'uranium serait le résultat de la présence d'un élément inconnu dans le métal. Toutefois, les divers sels pris dans le commerce et provenant de source et d'origine différentes, ont des propriétés radioactives, ce qui permettrait de croire que c'est l'uranium qui est lui-même actif. De nouvelles recherches ont démontré que des préparations progressivement affaiblies d'uranium sont restées, au bout de dix-huit mois, identiques entre elles, tandis que le sulfate de baryum autrefois actif était devenu complètement inactif. Il résulte donc de cela que l'uranium a regagné l'activité temporairement affaiblie. M. Becquerel explique ce phénomène en admettant que si l'émission spontanée des rayons déviables identiques aux rayons cathodiques était la cause de l'émission du rayonnement non déviable qui a tant d'analogie avec les rayons X, cette émission pouvait être comparée à l'évaporation d'un corps odorant, la radioactivité se rapprocherait d'un phénomène connu. L'énergie dissipée serait empruntée au corps actif lui-même, mais la perte de poids correspondante serait trop faible pour être observée.

Pour M. Thompson, il y aurait deux sortes de particules de différentes grosseurs, les unes, environ mille fois plus petites que les autres; en se séparant, les plus petites emporteraient des charges négatives et prendraient des vitesses énormes qui leur permettraient de traverser les corps; les autres, plus grosses, dont les masses seraient de l'ordre de celles des ions électriques seraient animées de vitesses beaucoup moindres; elles ne traverseraient pas les corps et se comporteraient comme une sorte de gaz, formant sur tous les corps, excepté sur ceux qui sont électrisés positivement, un dépôt matériel qui expliquerait les phénomènes de radioactivité induite et de l'identité de l'induction sur les divers corps solides, quelle que soit leur nature.

Ce dépôt de matière serait capable de se diviser à son tour en particules plus petites qui traverseraient le verre, donnant les rayons déviables et non déviables observés avec les substances induites, et ce serait par suite de cette subdivision moléculaire que la radioactivité induite se dissiperait, même au travers d'une enveloppe de verre. On pourrait même invoquer ce phénomène de la mise en liberté des ions d'une partie des molécules dans les dissolutions pour rendre compte de l'augmentation du pouvoir inducteur de certains corps actifs quand ils sont dissous.

On ne saurait toutefois assimiler à un gaz ordinaire l'émanation qui produit la radioactivité induite, car, d'après les expériences de M. Curie, l'équilibre qui s'établit dans une enceinte fermée entre la matière active et les parois induites est fonction de la quantité de matière active et ne présente pas de phénomène analogue à la tension maximum de vapeur.

Enfin, l'expérience démontre que le rayonnement de l'uranium n'est pas modifié à la température de l'air liquide.

— Production et maintien des basses températures. Note de M. d'ARSONVAL.

Voici quelques indications sur l'obtention de basses températures.

Pour aller jusqu'à -60° , on peut employer le chlorure de méthyle à condition de le mettre dans un vase de pile poreux.

Pour descendre à -112° - -115° l'acide carbonique ou l'acétylène suffisent, l'un et l'autre prennent l'état neigeux à la température et à la pression ambiantes. L'acétylène est le meilleur dissolvant de cette neige, elle peut dissoudre jusqu'à 2500 son volume d'acétylène à la température de -80° C. Si l'on veut atteindre des températures inférieures à -115° il faut avoir recours à l'air liquide avec lequel il est possible d'obtenir et de maintenir des températures constantes. Il faut, pour cela, constituer un vase imperméable à la chaleur le plus possible et placer dans ce vase un bain incongelable aux plus basses températures; les vases que l'on peut employer sont les vases argentés à deux parois entre lesquelles on fait le vide, décrits dans une note communiquée en 1898. Comme bain incongelable on emploie l'éther de pétrole ou gazoline du commerce qui permet de descendre jusqu'à -160° et même -194° , après plusieurs rectifications.

— M. P. P. DEHÉRAIN présente à l'Académie la deuxième édition de son *Traité de chimie agricole*.

— M. Edmond PERRIER présente à l'Académie le premier volume du *Nouveau Dictionnaire des sciences*, rédigé par lui, en collaboration avec MM. Paul Poiré, Remy Perrier et Joannis.

— M. COSTANTIN est présenté en première ligne et M. Bois en seconde ligne pour la chaire de culture actuellement vacante au muséum d'Histoire naturelle.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume de M. L. Boltzmann, professeur à l'Université de Leipzig, intitulé : *Leçons sur la théorie des gaz*, traduites par M. A. Gallotti avec une introduction et des notes de M. Brillouin (première partie).

— Sur les systèmes conjugués persistants. Note de M. A. DEMOULIN.

— Sur les équations et les nombres transcendants. Note de M. Edmond MAILLET.

— Détermination de la hauteur des étoiles filantes observées en 1901 (août) entre l'observatoire de Juvisy et la station auxiliaire d'Antony (Croix de Berny). Note de M. C. FLAMMARION.

D'après cette note l'étoile filante la plus basse est apparue à 15 kilomètres de hauteur et la plus élevée à 119.

-- Méthode permettant de déterminer la vitesse propre des aérostats dirigeables. Application aux expériences de M. Santos-Dumont. Note de M. H. DESLANDRES.

Ce que nous remarquons dans cette note c'est que M. Deslandres rend à MM. Renard et Krebs ce qui leur est dû au sujet de la direction des ballons. Il reconnaît, en somme, que ce sont ces deux officiers qui ont, les premiers, trouvé la direction des ballons, comme le démontrent leurs expériences de 1884-1885, c'est-à-dire d'il y a seize et quinze ans. M. Santos-Dumont n'a, en somme, fait qu'augmenter la vitesse du ballon. Or, si l'on se reporte aux époques où ont été faits les essais de nos compatriotes, on constate qu'à cette époque les moteurs légers étaient moins perfectionnés qu'aujourd'hui. En 1885, ils avaient 50 kilogrammes par cheval; actuellement, ils ont seulement 5 kilogrammes et sont, pour le même poids, dix fois plus puissants. MM. Renard et Krebs marchaient à une vitesse de 6,50 m. tandis que M. Santos marchait à 8 mètres par seconde. Enfin, si l'on part, dit M. Deslandres, du ballon de 1885 qui a été l'objet de mesures précises de vitesse, en admettant que la résistance de l'air est proportionnelle à la surface et au carré de la vitesse, on calcule que le ballon de 1901 qui avait une surface de 28 mètres carrés et un moteur de 20 chevaux (celui de 1885 avait 55 mètres carrés de surface et un moteur de 9 chevaux aurait pu atteindre 10,6 m. au lieu de 8 mètres). La cause principale de cet écart doit être due au tangage qui, dans le dernier ballon, était particulièrement fort. Le tangage, qui diminue la vitesse et même peut compromettre le ballon, a une amplitude, variable suivant des lois complexes, qui croît avec la vitesse. Il apparaît comme le principal obstacle aux progrès des ballons automobiles qui doivent atteindre 13 mètres de vitesse pour lutter huit fois sur dix contre le vent. Or, le ballon de M. Santos-Dumont n'avait aucun organe contre le tangage; celui de 1885 et surtout de 1885 avaient une série de dispositifs pour le diminuer et l'amortir. Un des points les plus ardu du problème sera de réunir dans un même ballon deux qualités difficiles à concilier, à savoir : une grande vitesse et une grande stabilité de marche.

— Note complétant celle du 25 novembre dernier et donnant, par un tracé avec une approximation de 1/20 au moins, la trajectoire sur le sol de l'aérostat dirigeable de M. Santos-Dumont dans l'épreuve du 19 octobre, par M. ARMENGAUD jeune.

— Influence des courants vagabonds sur le champ magnétique terrestre, à l'observatoire du parc Saint-Maur. Note de M. Th. MOUREAUX.

Il résulte des études comparatives indiquées dans cette note que, si les courbes magnétiques actuelles ont pu être ramenées à une finesse relative par l'emploi d'amortisseurs, le champ terrestre est néanmoins perturbé à l'observatoire du parc Saint-Maur depuis l'établissement du réseau de tramways électriques à trolley de l'Est parisien, et les troubles se manifestent non seulement sur la variation diurne mais encore sur la valeur absolue des éléments magnétiques.

— Sur l'auscultation des orages lointains et sur l'étude de la variation diurne de l'électricité atmosphérique. Note de M. Th. TOMMASINA.

— Sur les alliages d'aluminium et de magnésium. Note de M. O. BOUDOUARD.

Une étude récente sur la fusibilité des alliages d'aluminium et de magnésium (*C. R.*, t. CXXXII, p. 1325) avait fait prévoir l'existence d'au moins deux combinaisons définies $AlMg^2$ et $AlMg$. En utilisant les données fournies par la métallographie microscopique, d'une part, et par les méthodes chimiques, d'autre part, on peut arriver à isoler, en plus des deux combinaisons précitées, la combinaison Al^2Mg .

L'examen microscopique après une attaque au trempé par des réactifs convenables a permis de constater les faits suivants. Un échantillon à 70 Al — 30 Mg attaqué par HCl et KHO examiné au microscope a été reconnu contenir de magnifiques dendrites dont quelques-unes rappellent les formes cristallines hexagonales de la glace. L'attaque de l'échantillon 30 Al — 70 Mg par HCl et AzH^4Cl met à nu des cristaux arborescents très nets. L'échantillon 40 Al — 60 Mg par une attaque modérée à HCl laisse paraître des cristaux irréguliers parmi lesquels on peut reconnaître la forme générale de dendrites. L'échantillon 50 Al — 50 Mg n'a donné rien de bien net.

Le culot métallique 30 Al — 70 Mg traité à froid par AzH^4Cl à 10 %, donne une poudre cristalline correspondant à la composition $AlMg^2$; sa densité, par les liquides lourds, est de 2,03.

Les échantillons 40 Al — 60 Mg et 50 Mg — 50 Al traités à chaud par le chlorhydrate d'ammoniaque à 10 % donnent une poudre cristalline dont la composition est représentée par la formule $AlMg$. $D = 2,15$.

Pour obtenir la combinaison Al^2Mg on traite par HCl à 10 %, le culot 70 Al — 30 Mg. La poudre cristalline obtenue répond à la formule Al^2Mg , sa densité est égale à 2,58.

— Sur les alliages du strontium avec le zinc et le cadmium. Note de M. Henri GAUTIER.

Reprenant les recherches de Davy, Bunsen et Matthiessen sur les alliages de zinc et de strontium, l'auteur a appliqué la méthode employée par Caron pour la préparation de l'alliage zinc, calcium; en substituant le chlorure de strontium au chlorure de calcium. Les résultats ont été médiocres, l'alliage ne contenait que 2 à 3 % de strontium. Il a donc eu recours à une autre méthode qui consistait à chauffer au rouge sombre, pendant 1 heure, 100 grammes de sodium avec 200 grammes d'un mélange à parties égales de chlorure de strontium et de chlorure de zinc. Le tout avait été placé dans un creuset muni d'un couvercle à vis. Il se forme un alliage ternaire de zinc, strontium et sodium et un alliage plus lourd de zinc et de strontium très altérable et très hygrométrique. La proportion de strontium de ce dernier était de 12 à 14 %; les rendements furent faibles. En employant 100 grammes de zinc, 50 grammes de sodium et 200 grammes d'iode de strontium, on a obtenu un alliage à 18 % de strontium et le rendement a été de 100 grammes pour la quantité de matière employée. L'alliage chauffé dans le vide à 350° pendant 2 heures, puis une heure au rouge sombre s'est complètement volatilisé.

Les alliages de cadmium et de strontium ont été obtenus de la même façon que ceux de zinc. Ils renferment de 18 à 20 % de métal alcalino-terreux. En chauffant pendant un temps plus ou moins long à 250°-300° C., on obtient des alliages qui s'enrichissent en strontium à mesure que le chauffage dure plus longtemps; on a ainsi obtenu des alliages variant de 28 à 45 % de strontium.

L'alliage de cadmium-strontium présente la faculté d'absorber au rouge sombre l'hydrogène pour donner un hydruide de strontium qui peut être séparé du cadmium par volatilisation. Il décompose l'eau, forme avec le soufre du sulfure de strontium et du sulfure de cadmium. Avec la vapeur de phosphore il forme un phosphure que l'eau décompose. Enfin, le chlore et l'iode réagissent vivement et même avec incandescence quand on chauffe l'alliage au rouge sombre avec l'iode.

— Sur l'état du silicium dans les fontes et les ferrosiliciums à faible teneur. Note de M. LEBEAU.

L'auteur admet à la suite d'expériences qui ne paraissent pas très concluantes, il est vrai, que le silicium existe dans les fontes siliceuses à l'état de SiFe^2 . Ce composé étant très soluble dans un excès de fer donne facilement une masse homogène par refroidissement. Il ne pourra apparaître à l'état isolé, dans les produits siliciés, que lorsqu'il sera en proportion supérieure à celle que devra renfermer la solution saturée dans le fer, vers son point d'ébullition.

— Sur un moyen de préparer l'alcool butylique trichloré. Note de M. Marcel GUEDRAS.

La méthode indiquée est assez originale ; elle consiste à faire réagir, à la température de 30°C. , le chloroforme sur l'acétone en présence de la potasse. Quand le mélange d'acétone et de chloroforme à volumes égaux est fait on l'ajoute peu à peu à la température de 30° sur la potasse, quand le tout est bien mélangé on chauffe 1 heure à 50°C. , puis on chauffe vers 60°C. , mais sans atteindre 70° afin d'enlever par distillation l'excès de chloroforme et d'acétone, il reste dans le ballon l'alcool trichlorobutylique, de la potasse et des impuretés. L'alcool chloré est entraîné par un courant de vapeur d'eau qui, par refroidissement, l'abandonne sous forme de cristaux blancs d'odeur camphrée fondant à $80-81^\circ \text{C.}$ et bouillant à 167° . L'alcool butylique trichloré est un anesthésique local et possède aussi des propriétés antiseptiques.

— Sur la nutrition de la plantule aux dépens des cotylédons. Note de M. G. ANDRÉ.

Les expériences ont été faites sur des haricots d'Espagne qui ont été plantés le 29 juin 1901 et la première prise d'échantillon a eu lieu le 10 juillet au moment où la plantule avait 8 à 10 centimètres de hauteur. Les essais ont été suspendus quand elle pesait autant que la graine initiale. Or, voici les conclusions à tirer de cette étude. La plante à la première prise d'échantillon avait emprunté la presque totalité de sa matière organique aux cotylédons, tandis qu'à la troisième, le gain de matière organique réalisé dépassait la perte de substance des cotylédons. Dans ce dernier cas, la fonction chlorophyllienne contenait la plante ayant quatre feuilles bien vertes ; et la germination peut donc, à partir de ce moment, être regardée comme terminée, la plante n'empruntant plus à ses cotylédons qu'une faible quantité de matière minérale et une proportion douteuse de matière organique.

L'acide phosphorique et l'azote n'ont pas varié dans les trois premières prises d'échantillon. La quantité de ces éléments que perdent les cotylédons se retrouve dans les plantules. Celles-ci, au contraire, absorbent des quantités considérables de silice et de chaux.

Quant aux relations existant entre l'azote et l'acide phosphorique, on constate que la plante ne commence à emprunter de l'acide phosphorique au sol qu'au moment où elle lui emprunte en même temps de l'azote. Chez les cotylédons le rapport de l'acide phosphorique à l'azote ne varie guère ; ces deux corps quittent donc les cotylédons en même proportion. Quant à la potasse, elle est absorbée par la plante dès que la fonction chlorophyllienne commence à s'exercer d'une manière efficace.

— Structure des ganglions lymphatiques de l'Oie. Note de MM. VIALETAN et FLEURY.

— Inoculation du cancer de l'homme au rat blanc. Note de M. MAYET.

La non-identité entre le produit inoculé et le néoplasme produit n'impliquerait pas la négation de la reproduction du cancer, car, d'après l'auteur : le cancer ne serait pas un tissu histologiquement défini, mais un mode de réaction des éléments anatomiques divers sous leurs formes diverses, provoqué par la cause encore inconnue qui le réalise.

— De la polypnée thermique chez les animaux à sang-froid. Note de M. J. P. LANGLOIS.

La polypnée thermique est caractérisée par une fréquence excessive du rythme respiratoire, quand la température de l'animal atteint un degré élevé. Elle se présente chez les reptiles à peau imperméable quand leur température atteint 39° et que les rayons calorifiques frappent directement la tête. Cette polypnée entraîne une certaine perte d'eau et intervient comme facteur de la régulation thermique ; la polypnée ne peut s'établir que si l'hématose est parfaite.

— Effets salutaires de la pomme de terre substituée au pain chez les diabétiques, à doses élevées, suffisantes pour maintenir l'équivalence de la ration alimentaire. Note de M. A. MASSÉ.

Les recherches entreprises depuis cinq ans sur ce sujet au lit du malade et au laboratoire ont eu pour effet de démontrer la proposition suivante : Dans les diabètes, la pomme de terre est un aliment, non seulement permis mais utile, susceptible d'être avantageusement substitué au pain, dans des proportions suffisantes pour maintenir l'équilibre de la ration alimentaire, c'est-à-dire, en poids dans la proportion de 2 1/2 à 3 de pommes de terre pour 1 de pain. L'auteur admet que l'action bienfaisante de la pomme de terre est due à ce qu'elle contient plus d'eau que le pain et aux sels qui constituent sa charpente minérale, surtout la potasse, qui, d'après Bouchard, doit être préférée à la soude dans les maladies par ralentissement de la nutrition et les diathèses acides.

— Variations organiques chez la poule en fonction du régime alimentaire. Note de M. Frédéric HOUSSAY.

— Sur les transformations de la vésicule germinative chez les Sauriens. Note de M^{lle} Marie LOYEZ.

Sans rien préjuger de leur nature on peut considérer les nucléoles comme des éléments essentiels de l'activité de la vésicule germinative pendant la période de formation du vitellus.

— Propriétés des chaînes libéroligneuses des Féciliées. Elargissement et rétrécissement d'une chaîne. Addition d'un divergeant. Cas où le divergeant est fermé ou à l'état de pièce assolaire. Note de MM. G. EG. BERTRAND et F. CORNAILLE.

— Contribution à l'étude d'une maladie nouvelle de la pomme de terre produite par le *Bacillus solanecola*, nov. sp. Note de M. G. DELACROIX.

Encore une nouvelle bactérie qui détruit les pommes de terre. Nous nous demandons si vraiment toutes ces bactéries existent et si elles existeraient s'il n'y avait pas de pommes de terre. Comme le fameux *Isaria* que l'on ne rencontre que sous les vieilles douves de tonneaux?

— Influence des sels minéraux nutritifs sur la production des nodosités chez le pois. Note de M. Em. MARCHAL.

— Conclusion à tirer de l'étude de la série des enclaves homogènes d'une roche volcanique. La série des enclaves homogènes des andésites à haüyne du Mont-Dore. Note de M. A. LACROIX.

— Les gaz du sang à différentes altitudes pendant une ascension en ballon. Note de MM. J. TISSOT et HALLION.

— Reproduction des dessins paléolithiques gravés sur les parois de la grotte de Combarelles. Note de MM. CAPITAN et BREUIL.

En examinant les dessins reproduits on constate que les hommes de l'époque magdalénienne ne sont pas si barbares qu'on pourrait le croire, car ces dessins sont assez artistiques et ont pu être détériorés par le temps. Ils ont été faits sur des parois qui ne se prêtaient guère à ce genre de travail et avec des instruments peu appropriés à son exécution.

— MM. T. KAYSER et F. DIENERT adressent une note intitulée : « Action de différents acides organiques sur quelques sels. »

— MM. DENAÏFFE et SIRODOT adressent, par l'entremise du Ministère de l'Instruction publique, une note intitulée : « Sélection méthodique et raisonnée des avoines cultivées ; nouvelles races obtenues. »

M. PINSON adresse une note relative à un aéroplane dirigeable.

Séance du 16 décembre. — Cette séance est consacrée à la distribution des prix. M. Fouqué, président fait l'éloge des membres de l'Institut décédés pendant l'année : *Le Moniteur Scientifique* a déjà fait au moment de l'annonce du décès de ces Académiciens, leur biographie, sur laquelle il est inutile de revenir.

Prix décernés en 1901.

Géométrie. — Prix Francœur. — M. Léonce Laugel.

Prix Poncelet. — M. Emile Borel.

Mécanique. — Prix extraordinaire de six mille francs. — Ce prix est partagé entre M. Tissot, lieutenant de vaisseau et M. Marbec, ingénieur des Constructions navales.

Prix Montyon. — M. Aimé Witz.

Prix Plumey. — M. le Prof. Boulvin.

Prix Fourneyron. — Non décerné.

Astronomie. — Prix Lalande. — M. Thome.

Prix Valz. — M. Ch. André, directeur de l'Observatoire de Lyon.

Physique. — Prix La Caze. — M. P. Curie.

Prix Gaston Planté. — M. Boucherot.

Prix Kastner Boursault. — M. Gall, et M. de Montlaur.

Statistique. — Prix Montyon. — M. le Dr G. Baudran. Mentions très honorables à MM. le Dr Delobel, Lebrun et Cozette, vétérinaires et à M. le Dr Lowenthal.

Chimie. — Prix Jecker. — Voici le rapport de M. Haller.

La Commission a décidé de partager le prix entre MM. Moureu, Simon, Léo Vignon ; elle signale avec éloges les travaux de M. Held.

Rapport sur les travaux de M. MOUREU, Professeur agrégé à l'Ecole de Pharmacie de Paris.

Bien que M. Moureu ait fait quelques travaux fort intéressants dans le domaine de la Chimie minérale, comme son étude sur l'action du chlorure de sulfuryle sur l'acide sulfurique et sa découverte de l'argon et de l'hélium dans des sources et eaux minérales, son champ d'étude de prédilection semble être celui de la Chimie organique.

Ses premières recherches, celles qui sont consignées dans sa thèse inaugurale, ont porté sur l'acide acrylique, le plus simple des acides non saturés et ses dérivés. Comme les méthodes de préparation de cet acide étaient aussi laborieuses que coûteuses, M. Moureu a commencé par perfectionner la plus connue, celle qui consiste à partir de l'acroléine, et a réussi à trouver les meilleures conditions pour opérer la transformation de cet aldéhyde en son acide correspondant. En possession de cette matière première, il s'est ensuite attaché à combler les différentes lacunes qui existent dans la série des dérivés acryliques et a fait, au cours de ses préparations, des observations pleines d'intérêt.

Le radical allyle fait partie constituante de tout un groupe de produits naturels dont quelques-uns ont reçu des applications dans l'industrie des parfums, M. Moureu s'est donné comme tâche de déterminer la structure de certains de ces produits en effectuant leur synthèse, ou plutôt celle de quelques-uns de leurs dérivés immédiats. C'est ainsi que traitant le vétratol par de l'iodure d'allyle et du zinc il a obtenu l'allylvétratol identique avec l'éther méthylique de l'eugénol, principe dominant de l'essence de girofle.

Il en résulte que ce principe est de l'allylgaïacol. De même en soumettant le pipéronal ou héliotropine à l'action d'un mélange d'anhydride propionique et de propionate de sodium, il a obtenu l'isosafrrol produit de transposition du safrrol qui existe dans les essences de camphre et de sassafras. Or, on sait que si l'eugénol constitue la matière première de la fabrication de la vanilline, le safrrol sert à la préparation industrielle de l'héliotropine.

Des réactions analogues appliquées à l'aldéhyde anisique et à ses isomères, lui ont donné divers homologues et isomères de l'anéthol encore inconnus.

L'étude de certains composés, comme le vétratol, l'allylvétratol, l'eugénol, l'isosafrrol, qui, tous, ont un noyau commun, la pyrocatechine, suggéra à M. Moureu tout un ensemble de recherches qui furent

extrêmement fécondes en observations imprévues et en résultats nouveaux. Ces études l'ont d'abord conduit à passer du vétratrol ou diméthylpyrocatechine à l'acide vétratigue et à faire la synthèse de l'éthénepyrocatechine, ainsi que celle de l'aldéhyde, du nitrile et de l'acide éthène pyrocatechique.

Multiples et ingénieuses sont les transformations que M. Moureu a fait subir à ces molécules, et nombreux sont les nouveaux corps obtenus au cours de ce long travail.

Revenons aux composés non saturés, notre jeune savant porta son attention sur des corps acétyléniques de la série grasse et de la série aromatique, et réalisa une suite de synthèses, dont les unes constituent de nouvelles applications de réactions déjà signalées par MM. Friedel, Boeyer et Nef, et dont les autres sont pleines d'originalité et lui appartiennent en propre. Nous citerons, dans cet ordre d'idées, le mode de préparation d'alcools primaires acétyléniques par fixation du trioxyméthylène sur des carbures acétyléniques sodés et la synthèse des aldéhydes à fonction acétylénique en substituant, dans cette préparation, les éthers formiques au trioxyméthylène.

Indépendamment de ces recherches de longue haleine, dont la plupart forment des chapitres nouveaux et pleins d'intérêt, M. Moureu a tenté d'autres synthèses qui ont été également suivies de succès. Nous ne citerons que la préparation de la diéthylhydroxylamine et de ses analogues, en faisant réagir l'iodure de magnésium éthylique de M. Grignard sur le nitroéthane, et décomposant par l'eau le produit de la condensation.

En raison des résultats originaux obtenus par M. Moureu, en raison aussi des efforts constants et soutenus qu'il a faits pour mener à bien des travaux dont l'exécution n'était pas exempte de difficultés, la Section de Chimie a décidé, à l'unanimité, de lui décerner la moitié du prix Jecker.

Les recherches de M. Simon affectent un tout autre caractère. Il semble, en effet, pénétré de cette idée qu'il n'est pas absolument nécessaire de porter ses investigations sur des sujets nombreux et variés pour faire œuvre durable et originale, car depuis ses débuts dans la recherche scientifique, il est, pour ainsi dire resté fidèle au même groupe de composés.

Ses travaux les plus importants ont eu pour objet l'étude des acides β -cétonique, et en particulier celle des acides pyruvique et phénylglyoxylique.

Il commence d'abord par préparer l'acide pyruvique à l'état cristallisé, car jusque-là on ne connaissait ce composé que sous la forme d'un liquide sirupeux, jaune brun incristallisable. Il en étudie ensuite un certain nombre de dérivés et, en particulier, ceux qui résultent de l'action de l'aniline et de ses homologues sur cette molécule.

Ces recherches sont ensuite étendues à l'acide phénylglyoxylique, autre acide β -cétonique, et aboutissent à une observation très intéressante, la perte d'eau qu'éprouve le phénylglyoxylate d'aniline, avec changement subséquent en acide anilé. Les anilines ne sont pas les seules molécules qu'il fait réagir sur ces types d'acides. Il condensa successivement la phénylhydrazine, l'uréthane, l'urée avec l'acide pyruvique, et obtint avec la première de ces deux bases deux hydrazones stéréo-isomères, avec l'uréthane un composé inconnu jusqu'alors et avec l'urée, outre les produits déjà observés par Grimaux dans son beau travail sur les uréides, de l'acide homoallantoïque.

Outre ces études dont l'ensemble constitue une véritable monographie des deux acides β -cétoniques, M. Simon a fait encore des recherches sur l'acide isopyromucique, sur les produits de pyrogénéation de l'acide tartrique, dont il a retiré l'acide isopyrotartrique, sur les glucoses et sur une série de bétaines pyridiques et quinoléiques.

Tenant compte de l'ensemble de ces travaux, du soin et de la clarté qu'il y a apportés, la Section de Chimie a proposé à l'unanimité d'accorder à M. Simon une partie du prix Jecker.

Si M. Léo Vignon a marqué sa trace dans toutes les régions de la science chimique depuis 1869, date de la publication de son premier Mémoire, on peut dire que c'est la Chimie organique qui a spécialement captivé son attention.

Ses premières recherches ont trait à la mannite. Il montre d'abord que cette substance, qu'on regardait comme inactive, dévie en réalité, la lumière polarisée quand on la combine avec l'acide borique et ses sels ; il donne ensuite un nouveau mode de préparation de la mannitane et décrit un éther de la mannite et un isomère de la mannitane.

Quelques années après, il aborde les matières colorantes, étudie en particulier le mécanisme de la formation des safranines, et indique deux méthodes générales nouvelles permettant d'obtenir certains corps de cette classe.

Ses études thermochimiques sur les combinaisons diazoïques et sur les phénylènediamines, celles relatives à la soie, qui l'ont conduit à mettre en évidence et à mesurer l'intensité des fonctions acide et basique de cette fibre, des recherches du même ordre concernant la laine et le coton, recherches qui lui ont permis d'apporter une importante contribution à la théorie des phénomènes de la teinture, montrent que M. Léo Vignon est non seulement familier avec toutes nos méthodes d'investigation les plus délicates, mais qu'il sait les appliquer d'une façon judicieuse et donner aux résultats une interprétation logique.

Nous pourrions encore citer ses observations curieuses sur la transformation à 180°-190° C. des sulfates acides des bases aromatiques en acides paramonosulfonés correspondants. Les études récentes sur les éthers nitriques des alcools polyatomiques acycliques et un ensemble de Mémoires sur les sujets les plus divers de la chimie minérale, de l'analyse et de la chimie agricole, où l'auteur a montré les mêmes qualités de persévérance et de rigueur que dans ses recherches de chimie organique.

Cette somme importante de travaux originaux élaborés d'une manière continue pendant une période de plus de trente années, les nombreux services que M. Léo Vignon a rendus comme Directeur de l'Ecole de Chimie appliquée à l'Université de Lyon justifient le choix de votre Section de Chimie, qui vous propose de lui décerner une partie du prix Jecker.

M. A. Held a débuté dans la recherche par un travail très important et plein de faits inattendus, à l'époque où il a été publié.

Continuant l'étude des éthers acétylcyanacétiques, à la préparation desquels il avait déjà collaboré, M. Held les a soumis à l'action de différents réactifs comme le brome, l'ammoniaque, les amines, l'eau bouillante, etc. Chaque réactif mis en œuvre lui a fourni une nouvelle catégorie de composés. C'est ainsi que l'ammoniaque chauffée avec l'acétylcyanacétate d'éthyle donne, suivant les conditions de l'opération, de l'aminoacétoacyanacétate d'éthyle et un acide cyané complexe à noyau hydropyridique, dont il a préparé toute une suite de dérivés et établi la constitution. Les monoamines primaires lui ont fourni des combinaisons du même genre, qu'on peut regarder comme des homologues supérieures de celles obtenues avec l'ammoniaque. Quant à l'eau bouillante, elle engendre un dérivé très complexe que l'auteur considère comme de l'oxyde de mesityle dicyané, unique représentant de la série il y a une dizaine d'années. Nous ne citons que les faits les plus saillants, car ce travail, d'une exécution très laborieuse, par suite de la résistance qu'opposaient certaines combinaisons à la combustion, est rempli d'observations intéressantes.

Ces recherches ont été suivies de la préparation des éthers méthyle et éthyle acétoacyanacétiques et de leurs produits de décomposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de la potasse, de la synthèse de l'acide citrique (en collaboration avec M. Haller), d'essence de condensation des éthers cyanés avec le phénol et la résorcine, essais qui ont abouti à la préparation d'éther acétomalonamique et de β -ombelliférone : d'un nouveau mode de préparation du chlorure de cyanogène permettant de substituer au cyanure de mercure, fort onéreux, du cyanure de zinc, et d'un certain nombre d'autres études faites en collaboration.

L'ensemble de tous ces résultats n'a pu être obtenu que par un labeur considérable, souvent interrompu, malheureusement, par une santé délicate, et grâce à un réel amour pour la recherche.

Prix La Caze. — MM. Wyruboff et Verneuil.

Minéralogie et Géologie. — *Prix Delesse.* — M. Vasseur.

Géographie physique. — *Prix Gay.* — M. Franchet et M. Saint-Yves.

Botanique. — *Prix Bordin.* — MM. Matruchot et Molliard.

Prix Desmazières. — M. Karl E. Hirn.

Prix Montagne. — M. Mazé.

Prix de La Fons-Mélicocq. — M. Ferdinand Debray.

Prix Thore. — M. N. Patouillard.

Anatomie et Zoologie. — Grand Prix des Sciences physiques (prix du budget). — M. Maupas.

Prix Savigny, fondé par M^{lle} Letellier. — MM. Jules Bonnier et Ch. Pérez.

Médecine et Chirurgie. — *Prix Montyon.* — MM. Buffard et Schneider, Lignièrès, Claude et Balthazar. — Mentions à MM. Testut, Lagrange et Bourcet. — Citations à MM. Rabaudet, Montgrillard et à M. le Dr Escat.

Prix Barbier. — MM. Moreigne, Tissier, Coyon.

Prix Bréant. — MM. Jules Courmont, V. Montagnard, Weil et Lévaditi.

Prix Godard. — M. René Le Fur.

Prix Bellion. — MM. Landouzy et G. Brouardel et le Dr Sauton. — Mentions très honorables à MM. Razou et Pégurier.

Prix Mége. — M. Gley.

Prix Lallemand. — MM. Catois, Jean Ch. Roux et Jean Lépine. — Mentions très honorables.

MM. Bernheim et A. Comte.

Prix du baron Larrey. — M. Catrin. — Mention honorable à MM. Tostivint et Remlinger.

Physiologie. — *Prix Montyon.* (Physiologie expérimentale). — M. Mirande. — Mention honorable à M. Bonniot.

Prix Pourat. — M. J. Tissot.

Prix Philipeaux. — M. L. Camus et M. Moussu.

Prix La Caze. (Physiologie). — M. Charpentier.

Prix généraux. — Médaille Lavoisier. — M. Emile Fischer.

Prix Montyon (arts insalubres). — MM. Albert Dormoy et L. Vaillard. — Encouragement à M. Halphen.

Prix Wilde. — M. Baubigny.

Prix Cahours. — MM. Fosse et Grignard.

Prix Tchihatchef. — Le R. P. Stanislas Chevalier.

Prix Jean Reynaud. — M. Gabriel Lippmann.

Prix Leconte. — M. Foureau.

Prix Janssen. — Médaille d'or, M. Foureau. — Médailles de vermeil à MM. le lieutenant E. Verlet-Hanus, le lieutenant A. Pineton de Chambrun et M. Noël Villatte.

Prix Petit d'Ormoy (Sciences mathématiques). — M. Gabriel Koenigs.

Prix Petit d'Ormoy (sciences naturelles). — M. Bouvier.

Prix Saintour. — M. Guichard.

Prix Geyner. — M. Ponsot.

Prix Tremont. — M. Frémont.

Prix du baron de Joest. — M. l'abbé Verschaffel et M. Saint-Blancat.

Prix fondé par M^{me} la marquise De Laplace. — M. Japiot.

Prix fondé par M. Félix Rivot. — MM. Japiot et Guillaume et MM. Pellarin et Ott.

Séance du 23 décembre. — Sur les périodes des Intégrales doubles. Note de M. EMILE PICARD.

— Sur la culture du Trèfle dans des terres privées de calcaire. Note de MM. PP. DERÉRAIN et E. DEMOUSSY.

La création de prairies artificielles présente de tels avantages qu'il y a intérêt à savoir si elles peuvent être établies dans des sols qui n'en portent pas habituellement.

Leur réussite est liée non seulement à l'aération du sol, à son humidité à la présence d'aliments minéraux, conditions nécessaires à la vie de tous les végétaux, mais en outre à l'existence dans ces sols de bactéries capables de faire apparaître des nodosités sur les racines et d'assurer l'alimentation de la plante à l'aide de l'azote atmosphérique.

Pendant les étés de 1900 à 1901, du trèfle a été cultivé dans deux terres différentes qui paraissaient peu aptes à en porter : une terre de bruyère et une terre de Bretagne provenant de l'altération du gneiss, l'une et l'autre privées de calcaire. Une première expérience a porté sur ces terres laissées sans aucune addition, afin de savoir si elles renfermaient des bactéries capables de symbiose avec le trèfle. On a ensuite ajouté aux terres de bruyère et de Bretagne des doses massives de carbonate de chaux, pour voir si ce changement profond dans la constitution du sol serait favorable au développement du trèfle. Comme il n'était pas certain que les bactéries efficaces existassent dans ces terres, on a essayé de les introduire en mélangeant à la terre de bruyère et à la terre de Bretagne de fortes doses d'une terre de jardin où le trèfle croît vigoureusement. Enfin, comme il était possible que les bactéries de la terre de jardin, habituées à un sol où le calcaire est abondant, ne puissent pas s'acclimater dans des terres où ce calcaire n'existait pas, on a ajouté dans une série de cultures à la fois du calcaire et de la terre de jardin.

Toutes les expériences ont été faites en double.

De la terre de bruyère a été placée dans des pots qui pouvaient en contenir 3 kilogrammes et bien qu'on y eût dosé 1,5 gr. d'acide phosphorique par kilogramme, on a distribué uniformément à chaque pot 2 grammes de phosphate de potasse. On a constaté que la terre de bruyère renfermait les germes de bactéries capables de symbiose avec le trèfle. L'addition de calcaire n'a eu qu'une médiocre influence. L'addition de terre de jardin a été très efficace. Le mélange de carbonate de chaux et de terre de jardin n'a paru favorable que par la terre de jardin qu'il contenait et l'efficacité de cette dernière a été moindre que lorsqu'elle est ajoutée seule.

Les expériences faites avec de la terre de Bretagne absolument privée de calcaire, pauvre en acide phosphorique (on a ajouté 1 gramme de phosphate de potasse par kilogramme de terre) ont donné les résultats suivants :

La terre de Bretagne additionnée de 10 % de carbonate de chaux a été très favorable à la culture du trèfle.

L'inoculation bactérienne au moyen de la terre de jardin ne présente aucune efficacité. L'addition simultanée de carbonate calcaire et de terre de jardin n'a pas paru aussi favorable que l'addition de calcaire seul.

En somme : Le trèfle croît dans la terre de Bretagne aussitôt qu'on apporte du calcaire et des phosphates, c'est-à-dire aussitôt que le milieu devient favorable à sa végétation ; il reste misérable au contraire dans la terre de bruyère, malgré la création d'un milieu favorable, tant que la terre de jardin n'apporte pas les bactéries efficaces.

— M. BOUQUET de LA GRYE fait hommage à l'Académie du volume des comptes rendus des séances de la troisième conférence générale des poids et mesures.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, le XI^e volume de l'édition nationale des *Œuvres de Galilée*.

— M. GUYOU présente à l'Académie, l'*Annuaire du bureau des longitudes* pour l'année 1902.

— M. le MINISTRE de l'INSTRUCTION PUBLIQUE adresse une série de documents relatifs aux tremblements de terre survenus le 1^{er} novembre dernier, dans la province turque d'Erzeroum, et qui ont été transmis au Ministre des affaires étrangères.

— Sur la mesure de la méridienne de France, par Méchain, à la fin du XVIII^e siècle. Note de M. G. BIGOURDAN.

— Sur l'observation de l'éclipse annulaire de soleil du 11 novembre 1901. Note de M. A. de la BAUME PLUVINEL.

Le but principal de cette observation était l'obtention d'un spectre très précis et très dispersé de la lumière solaire rasant le bord de la lune afin de voir si, dans ces conditions, ce spectre décèlerait quelques phénomènes d'absorption attribuables à la présence d'une atmosphère lunaire même très rare. L'examen des clichés photographiques, aussi bien que l'observation directe du spectre n'a pas permis de constater la moindre altération des raies fraunhoferiennes dans le voisinage du bord de la lune. Cette constatation apporterait, si cela est nécessaire, une preuve de plus de l'absence d'une atmosphère gazeuse autour de la lune.

— Remarques sur la note de M. de la Baume-Pluvinel par M. JANSSEN.

— Calcul des racines réelles des équations. Note de M. A. PELLET.

— Sur le calcul par cheminement des intégrales de certains systèmes différentiels. Note de M. RIQUIER.

— Sur la séparation et le calcul des racines réelles des équations. Note de M. RAUL PERRIN.

— Sur les nombres e et π et les équations transcendantes. Note de M. EDMOND MAILLET.

— Sur le mouvement le plus général d'un corps solide qui possède deux degrés de liberté autour d'un point fixe. Note de M. René de SAUSSURE.

— Lois de l'énergie électrique. Note de M. E. CARVALLO.

L'expérience de la roue de Barlow conduit aux trois énoncés suivants :

Lois de l'inertie électrique. — Première loi. — Un élément conducteur non magnétique, où le courant est p et le champ magnétique α subit une force électrodynamique représentée par le vecteur ($p\alpha$).

Deuxième loi. — Un élément conducteur, non magnétique et en mouvement, où la vitesse est x' et le champ magnétique α est le siège d'une force électromotrice d'induction représentée par le vecteur ($x'\alpha$).

Troisième loi. — La force électromotrice d'induction dans un contour fermé est la somme de deux termes, d'une part l'intégrale du vecteur $(x'\alpha)$ le long du contour, d'autre part la dérivée changée de signe du flux de l'induction magnétique α qui traverse le contour supposé fixe.

— Sur une application nouvelle d'observations optiques à l'étude de la diffusion. Note de M. J. THOVERT.

Lorsqu'un rayon lumineux pénètre horizontalement dans une cuve parallélépipédique où l'on a superposé deux solutions différemment concentrées d'un même sel, il est dévié du côté des fortes concentrations, et sa déviation à la sortie de la cuve est proportionnelle à la dérivée dans le sens vertical de l'indice de réfraction de la solution traversée. La mesure de cette déviation est donc sensiblement proportionnelle à la dérivée de la concentration (O. Wiener, *Ann. Wied.*, t. XLIX).

L'observation de ces déviations a été appliquée à la vérification des lois de la diffusion et à la détermination des constantes de diffusion, en s'appuyant sur les considérations suivantes :

L'intégration, pour le cas indiqué, de l'équation différentielle élémentaire de la diffusion (en y supposant constante la vitesse de passage) donne pour expression de la dérivée de la concentration :

$$\frac{dc}{dx} = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n \sin \frac{n\pi x}{h} e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2} kt}$$

où x marque le niveau, h la hauteur totale de la cuve, k la constante de diffusion, n étant un nombre entier.

Après un temps suffisamment long, l'expression doit se réduire sensiblement au premier terme et, quelles que soient les conditions initiales de l'expérience, la dérivée de la concentration varie, à un instant donné, suivant la fonction sinusoïdale $\frac{\sin \pi x}{h}$ et en un point donné suivant l'exponentielle

simple du temps $e^{-\frac{\pi^2}{h^2} kt}$.

L'expérience vérifie bien ces conclusions, et dans une cuve remplie d'abord sur un tiers de sa hauteur par une solution de chlorure de sodium, puis sur les deux autres tiers d'eau distillée, on voit progressivement la déviation maximum des rayons lumineux se rapprocher du milieu de la hauteur et, après 72 heures, la distribution sinusoïdale des déviations est réalisée.

Quand ce régime est atteint, il est facile d'obtenir la constante de diffusion par l'observation de la déviation d'un rayon lumineux traversant la cuve en un point quelconque, en deux temps t_1, t_2 . On a :

$$k = \frac{h^2}{a^2} \frac{L\Delta_1 - L\Delta_2}{t_1 - t_2}$$

Δ_1 et Δ_2 étant les résultats bruts des observations, proportionnels aux déviations du rayon. Cette détermination de k est ainsi indépendante de l'organisation de l'expérience.

— Contribution à l'étude des tubes de Geissler dans un champ magnétique. Note de M. PELLAT.

Les tubes employés étaient cylindriques et avaient 1 mètre de long environ et 17 millimètres de diamètre, ils étaient pourvus de grosses électrodes en aluminium.

L'un contenait des vapeurs d'alcool ou d'éther et donnait de belles stratifications ; un second ne contenait que de l'oxygène raréfié ; le troisième, qui donnait aussi de très belles stratifications, contenait de l'hydrogène mélangé d'un peu d'azote. Le champ magnétique était fourni par un électro-aimant Weiss.

Si l'on place un de ces tubes entre les pôles de l'électro-aimant, de façon que sa direction soit perpendiculaire au champ magnétique, dès que le champ est produit, on voit les phénomènes suivants, qui sont les mêmes pour les trois tubes.

La lumière anodique se réduit à un mince filet collé à la paroi du tube dans la partie où le champ est intense. En outre, à en juger seulement par les apparences, on dirait que la matière contenue entre deux strates obscures reste constante, pendant que le champ augmente, d'intensité et qu'elle se condense dans la partie soumise au champ, tandis qu'une nouvelle quantité de matière s'échappe de l'anode pour combler le vide produit par le tassement de la matière dans le champ. En même temps, les stratifications normales à l'axe du tube, dans les parties non soumises à l'action du champ, deviennent obliques à l'axe du champ et d'autant plus que celui-ci est plus intense, sans, toutefois, que cette inclinaison dépasse 45°, autant qu'on en peut juger. La loi de cette inclinaison est la suivante :

Les stratifications montent de la gauche à la droite d'un observateur qui serait placé dans l'axe du tube et qui regarderait dans le sens du champ (qui regarderait le pôle sud). Le plan de la strate contient la direction du champ.

Un autre phénomène, intéressant et paradoxal, est le suivant : Le tube est placé dans les trous pratiqués à l'intérieur des pièces polaires ; la portion du tube placée entre les pièces polaires de l'électro-aimant se trouve ainsi dans un champ intense, suivant la direction de celui-ci. En l'absence du champ, la portion du tube comprise entre les pièces polaires est complètement remplie par la lumière anodique ; mais dès que l'on produit un champ intense (2 500 à 3 000 unités C. G. S.), on voit le faisceau anodique diminuer de diamètre et ne plus occuper qu'un tiers environ de la section du tube suivant l'axe, de façon que la lumière anodique ne touche plus la paroi du tube. Le phénomène ne peut s'expliquer que difficilement par une action simplement électromagnétique, et l'on est conduit à se demander si les gaz étudiés, y compris l'hydrogène, sont magnétiques dans les circonstances où ils se trouvent quand ils sont illuminés par la décharge.

— Pouvoir refroidissant et conductibilité de l'air. Note de M. P. COMPAN.

On sait que Dulong et Petit ont donné pour facteur de refroidissement dû à l'air l'expression $np^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}$,

p étant la pression, t l'excès de température du corps sur l'enceinte, n une constante pour un même corps. On a déterminé les valeurs des exposants c et b en expérimentant sur une boule de cuivre de 2 centimètres de diamètre, placée au centre d'un ballon de 16 centimètres, puis d'un ballon de 8,3 c. de diamètre. On a obtenu les résultats suivants. Avec le ballon de 16 centimètres, on a $b = 1,282$ et $c = 0,45$, tant que la pression est supérieure à 15 millimètres; la moyenne de b a toujours été de 1,232. Pour des pressions inférieures et allant en diminuant, ces valeurs augmentent toutes deux. Avec le ballon de 8,3 c. pour des pressions supérieures à 50 millimètres, $b = 1,154$, $c = 0,30$, mais ces valeurs sont constantes.

Pour le coefficient de conductibilité K , on a trouvé à 0° $K = 0,000479$ et pour le coefficient de température $\gamma = 0,00130$. La valeur de K montre que l'on a, conformément à la théorie de Clausius,

$$\frac{K_t}{K_0} = \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

— Observation de couronnes antisolaires au Puy-de-Dôme. Note de M. Bernard BRUNHES.

— Sur un thermomètre à éther de pétrole. Note de M. L. BAUDIN.

L'éther de pétrole employé avait une densité de 0,645 à + 15°.

— Sur la constante de dilution des dissolutions salines. Note de M. Albert COLSON.

De ce que, à toute température, la chaleur de dissolution varie dans le même sens que le degré de dilution, il résulte que le taux de la dissolution est sans action sur le point mort de dilution, c'est-à-dire sur la température à laquelle la dilution se fait sans absorption ni dégagement de chaleur. Cette température ne dépend alors que de la nature du corps dissous; c'est une *constante caractéristique* qui, à l'instar du poids moléculaire, n'est pas influencée par certaines conditions physiques, telles que la densité de la solution et, par suite, la pression osmotique.

Ce résultat, trouvé sur des dissolutions de sel marin à 25 grammes par litre, s'étend à la solution saturée qui est dix fois plus concentrée. La valeur du point mort de dilution relatif à la solution saturée a été trouvée égale à 52°. C'est exactement la température trouvée en opérant sur des dissolutions dix fois plus étendues. Les solutions de chlorure de potassium se diluent sans changer de température à 64°5, celle d'azotate de soude vers 116°, celle d'azotate de potassium vers 122°.

— Sur le strontium métallique et son hydrure. Note de M. GUNTZ.

« Le travail que M. Gautier vient de publier sur les alliages du strontium avec le zinc et le cadmium me force, dit M. Guntz, à présenter à l'Académie, quoique incomplets, les résultats de recherches en cours d'exécution sur le strontium et son hydrure.

Le strontium donne, comme on le sait, de même que le baryum, par électrolyse de son chlorure en solution aqueuse avec une cathode de mercure, un amalgame assez facile à obtenir en grande quantité, quoiqu'il soit assez altérable, et dont nous avons étudié la composition, il y a déjà quelques années, M. Ferrée et moi. » Ce savant étudie donc depuis longtemps le strontium et il est parvenu, en distillant avec précaution dans le vide son amalgame, à l'obtenir presque chimiquement pur, ou tout au moins ne renfermant que des traces de mercure. En outre, il a préparé l'hydrure SrH_2 en chauffant, soit l'amalgame de strontium, soit le strontium pur dans un courant d'hydrogène.

D'après lui, les propriétés du strontium sont semblables à celles du baryum, mais il est sans action sur l'ammoniaque dans les conditions où le baryum donne le liquide mordoré caractéristique des ammoniums.

Cela apprendra à M. Guntz à ne pas garder par devers lui le métal pur qu'il avait préparé et à l'envoyer à M. Moissan. Ce qu'il y a en effet de remarquable dans cette simultanéité de recherches sur le strontium, c'est que M. Guntz a dû déjà réclamer à propos d'une communication de M. Moissan sur le lithium. Or, chacun sait que M. Moissan inspire M. Gautier. Il est donc probable que si M. Guntz avait été moins imprudent de faire connaître à M. Moissan les résultats qu'il obtenait avant de les publier il aurait pu terminer son travail sans être obligé de réclamer pour la seconde fois.

Voudrait-on nous taxer d'exagération dans les critiques que nous sommes obligés de faire sur la manière d'opérer de M. Moissan. Voici une lettre adressée au directeur du *Moniteur Scientifique*, qui prouvera que c'est l'opinion de tous et surtout, ce qui est très grave, des étudiants qui débutent.

Association générale des Etudiants de Paris,
reconnue d'utilité publique, 47, rue des Ecoles.

Paris, le 25 octobre 1901.

Monsieur,

Nous faisons appel à votre bienveillant journal pour nous aider à protester contre les procédés de M. Moissan, professeur à la Faculté des sciences, qui, non content d'accaparer les recherches d'autres savants, oblige les candidats à la licence à faire son apologie.

Ce n'est pas seulement contre ce manque de modestie que nous protestons; c'est surtout contre le choix vraiment bizarre de la question; ayant à choisir parmi tous les métalloïdes, M. Moissan a trouvé bon de donner le *siliciure de carbone*. Or il est impossible de trouver dans un livre de chimie plus d'une dizaine de lignes sur ce sujet, que M. Moissan n'a pas étudié davantage dans son cours.

Si M. Moissan veut que nous parlions de lui, qu'il nous interroge sur le fluor⁽¹⁾, mais non sur des composés aussi peu connus.

(1) Nos correspondants feront bien de ne pas oublier le Dr Bohuslav Brauner qui, dès 1882, bien avant M. Moissan, signalait deux fluorures dégagant du FLUOR LIBRE par la *simple action de la chaleur*. Le Dr Brauner reprochait à M. Moissan (*Journal of Chemical Society*, juin 1894) de n'avoir jamais cité son travail.

Vous qui, contrairement à tant d'autres avez eu le courage de dire son fait à ce Monsieur, vous accueillerez favorablement notre protestation.

Aussi, monsieur, nous vous prions d'accepter avec nos remerciements, l'assurance de notre respectueuse considération.

Un groupe de candidats.

M. Moissan a cru qu'il pourrait remplacer au pied levé M. le professeur Troost qui, avant d'arriver à la Sorbonne y professa pendant dix ans comme suppléant de Pasteur et finalement y fut nommé, ayant fait un long stage et dans l'enseignement dit secondaire, et à l'Ecole normale supérieure dont il sortait du reste avec les connaissances générales des sciences exactes qu'on y acquiert. A cette époque, ce n'était pas avec les réclames des journaux politiques qu'on arrivait à l'Institut et à la Sorbonne.

Venu du Museum où P. P. Dehérain l'avait mis dans les engrais, M. Moissan aurait pu faire un excellent chimiste à la Compagnie Richer, mais ses connaissances très spéciales et très limitées lui interdisaient la succession du professeur Troost à la Sorbonne. On le voit bien aujourd'hui. Obligé de choisir une question de licence, il est de suite arrêté, ne sachant comment s'en tirer. Pendant trente ans M. Troost a donné des questions de licence, et jamais il n'y a eu de réclamations. Il ne suffit pas de vouloir une place, il faut pouvoir la remplir. M. Moissan a voulu encore être directeur de l'Institut de chimie industrielle (pour tâcher de se mettre en rapport avec des industriels, comme dans le cas du carbure de calcium), et jamais il ne stationne dans ce laboratoire où Friedel était toujours présent, parce qu'il a peur des questions indiscrètes que les élèves pourraient lui poser et auxquelles il serait toujours incapable de répondre, ce qui ferait mauvais effet.

Qu'on fasse passer M. Moissan au Collège de France, ça ne tire pas à conséquence, les auditeurs étant libres de ne pas l'y suivre, mais que l'on donne la chaire qu'il occupe à la Sorbonne, la plus difficile par les connaissances générales qu'elle exige, à un professeur qui puisse la remplir comme Joly l'aurait fait excellemment.

— Sur la pluralité des oxydes bleus de molybdène. Note de M. BAILHACHE.

C'est avec la plus grande facilité que l'on peut obtenir de l'oxyde bleu de molybdène, en partant du composé $M^2O^3 \cdot 2SO^3$, décrit dans une note précédente (C. R., t. CXXXII, février 1901). Il suffit, en effet, de laisser au contact de l'air une solution suffisamment concentrée de ce sel pour voir sa nuance passer du brun au vert, puis au bleu de plus en plus pur. Il se dépose en même temps au fond du vase une matière bleue, dont la décomposition varie avec les circonstances de la préparation. Existe-t-il un ou plusieurs oxydes bleus de molybdène différant les uns des autres par leur constitution ? Tel est le problème à résoudre, étant donnée la variation de composition de produits obtenus.

Pour arriver à la solution, l'auteur a supposé que le composé $M^2O^3 \cdot 2SO^3$ ne contenait pas d'anhydride sulfurique, mais qu'il contenait le radical $M'O^3$ et était constitué par le sulfate $M^2O^3 \cdot 2SO^4$. Dans ce cas, on pourrait le décomposer par un molybdate et avoir une sorte de molybdate de molybdène, contenant 2 molécules d'acide molybdique.

En effet, en chauffant ensemble, avec de l'eau, du molybdate de baryum et le sulfate en question, en présence d'acide carbonique, on obtient un composé bleu répondant à la formule $M^2O^3 \cdot 2MoO^4 \cdot 6H^2O$.

Avec le molybdate de baryum $Ba^2Mo^7O^{24}$, on obtient un composé semblable au précédent et répondant à la formule $(Mo^2O^3)^3(Mo^7O^{24})^2 \cdot 18H^2O$, les deux sels présentent absolument les mêmes caractères, ils précipitent par les alcalis un oxyde de couleur chamois, différent du bioxyde de molybdène. Ces expériences justifient l'existence du radical tétratomique M^2O^3 , le *molybdyle*.

— Sur le chlorobenzoate et le dibenzoate de méthylène. Note de M. Marcel DESCUDÉ.

Ces deux nouveaux composés prennent naissance simultanément et en proportions égales dans l'action du chlorure de benzoyle sur le trioxyméthylène en présence de $ZnCl^2$. Le chlorobenzoate est un liquide incolore, plus lourd que l'eau ($D_{20} = 1,236$), dans laquelle il est insoluble et sur laquelle il ne réagit pas. Il ne se solidifie pas à -15° . Il est très réfringent et très dilatable. Chauffé à 150° avec du benzoate de sodium, il se transforme en dibenzoate. Le gaz ammoniac, bien desséché, réagit sur le dibenzoate en donnant de la méthylènedibenzamide. Dans cette réaction, il se forme de la benzamide et de l'aldéhyde formique, qui réagit à son tour sur la benzamide pour former la méthylènedibenzamide, identique avec celle obtenue par Schwartz, en oxydant l'acide hippurique avec de l'acide azotique.

L'ammoniac réagit d'une façon analogue sur le chlorobenzoate.

— Sur les hyposulfites des amines aromatiques. Note de M. WAHL.

Lorsque l'on mélange une solution d'hyposulfite de sodium et de chlorhydrate d'aniline, on obtient des cristaux d'hyposulfite d'aniline. Le seul hyposulfite d'amine connu jusqu'à présent était l'hyposulfite de paraphénylènediamine obtenu par Bernthsen. Cependant, en opérant avec toutes les amines primaires de la série benzénique, aussi bien que de la série naphthalénique, on obtient des hyposulfites, mais les amines secondaires et tertiaires ne donnent rien. Si l'on introduit un nouveau groupe amidé dans la molécule de l'amine tertiaire, comme cela est le cas pour la diméthylparaphénylènediamine-dissymétrique, il y a de nouveau formation d'un hyposulfite.

Les hyposulfites des amines sont, en général, des corps très bien cristallisés et très stables. Ils sont modérément solubles dans l'eau, celui de benzidine l'est très peu. A chaud, les solutions aqueuses se décomposent bien avant l'ébullition.

Enfin, voulant s'adresser à un dérivé d'une amine substituée dans le noyau, tel que la nitrosodimé-

(*Moniteur Scientifique*, septembre 1894, p. 696). Le professeur Ditte a du reste refait dans son cours, l'histoire exacte de la découverte du fluor, rappelant l'électrolyse des fluorures doubles, dans lesquelles Fremy avait réussi à mettre le fluor en liberté.

thylaniline, il ne se forme pas d'hyposulfite, mais le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline est décomposé en donnant de la base libre et de l'acide diméthylparaphénylènediaminethiosulfonique identique à celui obtenu par Bernthsen, en oxydant par le bichromate de potassium un mélange de diméthylparaphénylènediamine et d'hyposulfite de sodium. Le rendement est faible et a varié entre 12 et 15 % de la théorie.

— Nouvelles réactions des dérivés organométalliques. Note de M. BLAISE.

Les dérivés éthéro-organiques magnésiens réagissent sur les nitriles et donnent, dans certains cas, des combinaisons cristallisées, qui sont décomposées par l'eau en donnant des cétones. Cette réaction est très générale et s'applique aussi bien à la série aromatique qu'à la série grasse : mais les meilleurs rendements sont obtenus avec les iodures alcooliques et les nitriles, dont le groupement fonctionnel est fixé sur le noyau. Dans ce dernier cas, on constate une influence remarquable des groupements substituants sur la marche de la réaction. Il semble que les chaînes latérales rendent la condensation d'autant plus incomplète qu'elles sont plus rapprochées de la fonction nitrile.

L'auteur décrit un certain nombre de cétones.

L'éthyl-o-tolylcétone. — Liquide bouillant à 219-221°, semicarbazone fusible à 173°.

La benzyl-n-propylcétone. — Odeur anisée, bout à 238-241°, semicarbazone fusible à 84°.

La benzyl-isoamylcétone. — Bout à 267°, semicarbazone fond à 133°.

L'o-méthyl-désoxybenzoïne. — Ebullition, 317-320°, semicarbazone fusible à 198°.

La n-butyl-p-tolylcétone. — Fusion, 22°; ébullition, 266-267°, semicarbazone fusible à 212°.

La n-propyl-p-tolylcétone. — Ebullition, 248-250°, semicarbazone fusible à 232°.

Enfin, *la n-propyl-isoamylcétone*. — Ebullition, 176-178°, semicarbazone fusible à 102°.

— Sur les propriétés basiques et la tétravalence de l'oxygène dans la série du xanthène. Note de M. R. FOSSE.

Voici les conclusions de cette note :

1° Les xanthènes sont des bases sans azote; 2° les dérivés monohalogénés sont, en quelque sorte, des hypochlorites de ces bases, l'oxygène étant tétravalent.

— Action des alcools propylique et butylique normaux sur leurs dérivés sodés respectifs; synthèse des alcools dipropylique et dibutylique. Note de M. Marcel GUERBET.

Les alcools propylique et butylique normaux, chauffés à 220-230° avec leurs dérivés sodés respectifs, donnent naissance à des alcools deux fois plus condensés.

Avec l'alcool propylique, on obtient l'alcool dipropylique, qui est un liquide qui ne se solidifie pas à -20° C. et bout sous la pression de 762 millimètres à 148° C. Oxydé par le mélange chromique, il donne l'acide méthylpropylacétique. L'alcool dipropylique est identique à l'alcool de Lieben et Zeisel. L'alcool dibutylique bout à 181° sous 156 millimètres de pression. C'est un liquide huileux, de densité égale à 0,8483 sous 0°. Les propriétés de cet alcool ne répondent à aucun des alcools de même formule connus jusqu'à ce jour.

— Etude de l'alcool amylique de fermentation. Note de M. BEMONT.

L'alcool amylique de fermentation bout à 131° C.; il donne, par oxydation, un acide valérianique actif, bouillant à 175° C., qui semble donc être l'acide méthyléthylacétique. Il ne pourrait probablement contenir que peu d'acide isopropylacétique.

— Sur l'excrétion et sur la variation du rein chez des poules nourries à la viande. Note de M. Frédéric HOUSSAY.

L'alimentation carnée augmente la proportion d'urée excrétée avec les excréments des poules soumises à cette alimentation. Elle est le triple de celle produite quand les poules sont nourries avec du grain. Le rein a pris aussi un accroissement assez notable.

— Nouvelle contribution à l'étude du bacille typhique. Note de M. CAMBIER.

En combinant convenablement l'action de la soude et du sel marin, on arrive à constituer de toutes pièces un bouillon qui permet, à l'aide de cultures en bougie, de séparer à coup sûr le bacille typhique d'un colibacille déterminé. Avec un bouillon récemment préparé, en mélangeant à froid 50 centimètres cubes de solution à 3 % de peptone stérilisée à 115°, 4 à 6 centimètres cubes de soude à 1 % et 4 à 6 centimètres cubes de solution saturée de sel marin également stérilisées, on a pu isoler directement, par la méthode des bougies, le bacille typhique en culture pure, d'un liquide formé de parties égales de cultures en bouillon, âgées de 24 heures, de bacille typhique et de colibacille en faisant porter la recherche sur une seule goutte de ce mélange.

— Etude de la matière organique pendant la germination. Note de M. G. ANDRÉ.

Les cotylédons perdent peu à peu leurs matières grasses; les plantules même, avant l'apparition de la fonction chlorophyllienne, élaborent très régulièrement des graisses provenant certainement des hydrates de carbone. Les hydrates de carbone, solubles dans l'alcool faible, disparaissent rapidement dans les cotylédons, pendant les premiers temps de la germination. Dans les plantules, au contraire, l'augmentation de ces hydrates de carbone est progressive.

Les hydrates de carbone saccharifiables par les acides étendus disparaissent rapidement dans les cotylédons au fur et à mesure du développement de la plantule. Dans cette dernière, la polymérisation des hydrates solubles fournis par les cotylédons et la fonction chlorophyllienne se produit peu à peu pour former de la cellulose et de la vasculose.

Le rapport de l'azote amidé soluble à l'azote total diminue à mesure que progresse la végétation, ce qui prouve que la forme albuminoïde de cet azote tend à devenir prépondérante.

— Méthode de séparation de l'acide glutamique et de la leucine par le gaz chlorhydrique. Note de M. A. ETARD.

La méthode est basée sur ce fait que le chlorhydrate de leucine est fortement soluble, tandis que celui de l'acide glutamique est d'une insolubilité remarquable. Aussi, le sirop neutralisé provenant de l'hydrolyse de la glyadine du gluten est précipité en cinq fractions par l'alcool méthylique. Les deux

premières parts, malaxées avec cet alcool concentré et dissoutes dans très peu d'eau, sont traitées par un courant de gaz chlorhydrique. Il ne se fait aucun précipité, mais il est facile d'obtenir du chlorhydrate de leucine ne renfermant qu'un petit excédent de HCl. Les précipités ultérieurs soumis au même traitement sont au moins pour moitié formés de glutamate neutre de baryum et donnent rapidement un sable dense mélangé de chlorure de baryum et de chlorhydrate glutamique d'où il est aisé de séparer l'acide pur.

— Sur le bleuissement de certains champignons. Note de M. Gabriel BERTRAND.

Le bleuissement des bolets exige le concours de six facteurs différents : l'oxygène et le bolétol ; la laccase et le manganèse que cette dernière substance porte avec elle ; l'eau, qui agit à la fois comme dissolvant et surtout comme agent nécessaire d'hydrolyse ; enfin, un métal alcalin, magnésien ou alcalino-terreux.

— Sur la racine d'iboga et l'ibogine. Note de MM. LAMBERT et HECKEL.

Cette note a pour but d'attirer l'attention sur les propriétés anesthésiantes de l'ibogine qui, à plus d'un titre, peut être comparée à la cocaïne. Ce rapprochement est d'autant plus intéressant que l'on attribue empiriquement des vertus comparables à l'iboga et à la cocaïne. En effet, l'expérience physiologique démontre que les extractions douloureuses, telles que piqûres de la région, ne provoquent aucune réaction chez un lapin auquel on a injecté sous la peau de la cuisse gauche 1 centimètre cube d'une solution d'ibogine (chlorhydrate) au centième.

L'ibogine appliquée sur le cœur de la grenouille en détermine le ralentissement, puis l'arrêt systolique. Sur le chien curarisé, l'injection intraveineuse d'ibogine introduit un ralentissement analogue, amenant une chute de la pression sanguine. Le ralentissement est d'origine cardiaque et n'est pas aboli par la section des pneumogastriques.

— Essai de mesure des activités cytologiques. Note de M. RÉMY SAINT-LOUP.

Soient un organisme quelconque ; P_0 son poids au commencement de l'expérience ; P son poids après un temps t , si nous appelons θ le coefficient d'activité physiologique, c'est-à-dire le poids de substance fabriqué par l'unité de poids de l'organisme dans l'unité de temps, on aura :

$$\theta = \frac{P - P_0}{P_0 t}$$

— Observations sur le développement des nodosités radicales chez les légumineuses. Note de M. Emile LAURENT.

— Les causes de l'infécondité des sols tourbeux. Note de M. J. DUMONT.

Le défaut de nitrification des sols tourbeux, et, par suite, leur infécondité a pour cause efficiente un état particulier de la matière azotée qui se trouve contenue dans ces sortes de terre, et qui se traduit toujours par un défaut absolu d'ammonisation ; cet état paraît être une conséquence inévitable du manque de potasse active, puisqu'il suffit d'incorporer au sol du carbonate de potasse et des matières pouvant l'engendrer par double décomposition pour rendre l'humus nitrifiable et favorisant l'action des ferments ammoniacaux.

— Un nouveau cas de variation de la vigne à la suite d'un greffage mixte. Note de M. A. JURIE.

— Sur le vieillissement des embryons de graminées. Note de M. Edmond GAIN.

— Sur les globules réfringents du parenchyme chlorophyllien des feuilles. Note de M. Louis PETIT.

— Considérations sur la sexualité de certaines levures. Note de M. GUILLIERMOND.

Il résulte de cette note que l'on doit considérer l'asque comme une forme supérieure des levûres qui paraissent devoir être rangées définitivement parmi les ascomycètes.

— Preuve de l'existence du trias, en Grèce. Position stratigraphique du calcaire du Chili. Note de MM. L. CAYEUX et Ed. ARDAILLON.

— Observations sur le synclinal d'Amélie-les-Bains. Note de M. Léon BERTRAND et O. MENGEL.

— Le décrochement quartzeux d'Evaux et Saint-Maurice (Creuse). Note de M. L. DE LAUNAY.

— Sur un nouveau gisement de terrain miocène à l'intérieur de la Corse. Note de M. E. MAURY.

— Sur de nouvelles constatations relatives à la contamination des résurgences (sources vauclusiennes) de terrains calcaires en France. Note de M. MARTEL.

— Sur un projet de traversée du Sahara en ballon non monté. Note de M. DEBURAUX.

— M. MEURISSE adresse une note relative à un nouveau manipulateur pour le télégraphe Morse.

— M. A. GIRARD adresse un complément à son précédent Mémoire (10 août 1901) sur un nouveau moyen d'élévation dans l'air.

Séance du 30 décembre. — M. Albert GAUDRY est élu vice-président pour l'année 1902, par 56 suffrages contre 2 attribués à M. SCHLÖESING.

— MM. BORNET et Maurice LÉVY sont nommés membres de la Commission centrale administrative pour 1902.

— Sur la double fécondation chez les Solanées et les Gentianées. Note de M. L. GUIGNARD.

La double fécondation s'effectue essentiellement de la même façon chez les Solanées et les Gentianées, que dans les autres plantes où elle a pu être observée jusqu'à ce jour. En ce qui concerne le mode de formation de l'albumen, il y a lieu de remarquer que, contrairement aux indications fournies à cet égard par certains auteurs, il n'est pas le même dans ces deux familles ; en outre, l'apparition précoce ou tardive du cloisonnement dans le sac embryonnaire, n'est pas en relation aussi étroite qu'on l'admet généralement avec la forme et la dimension de cet organe chez les Gamopétales.

— M. O. CALLANDEAU présente à l'Académie un mémoire qu'il vient de publier, sous le titre : *Aperçu des méthodes pour la détermination des orbites des Comètes et des Planètes.*

— Le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de sir Joseph Gilbert, correspondant de la section d'Economie rurale, décédé le 23 décembre 1901.

— M. DEBURAUX adresse pour le prix Houllé, un mémoire relatif à un projet de traversée du Sahara au moyen d'un aérostat non monté. Il demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui le 12 avril 1901 et inscrit sous le n° 6368.

— M. LE MINISTRE DU COMMERCE, DE L'INDUSTRIE, DES POSTES ET DES TÉLÉGRAPHES informe l'Académie que M. Edouard Sauvage est nommé à la Chaire de Mécanique appliquée aux Arts, au Conservatoire National des Arts et Métiers.

- Sur les séries de factorielles. Note de M. Niels NIELSEN.
- Sur les équations différentielles linéaires qui sont de la même espèce. Note de M. Alfred Lœwy.
- Quelques théorèmes nouveaux sur les fonctions entières. Note de M. Ernest LINDELÖF.
- Sur les invariants intégraux et les paramètres différentiels. Note de M. Alfred GULDBERG.
- Sur le mouvement d'une droite qui possède trois degrés de liberté. Note de M. René de SAUSSURE.
- Tensions intérieures produites par deux forces égales et directement opposées, agissant sur un solide indéfini. Application. Note de M. MESNAGER.
- Constantes critiques et complexité moléculaire d'hydrocarbures élevés. Note de MM. Ph. A. GUYE et Ed. MALLET.

La détermination des constantes critiques présente un grand intérêt pour le développement de la théorie générale des fluides ; les paramètres caractéristiques de l'équation d'état d'un fluide en dépendent, quelle que soit la forme donnée à cette équation.

En second lieu, la connaissance des éléments critiques est indispensable lorsqu'on veut caractériser le degré de complexité moléculaire d'un fluide dans ses deux phases (phase liquide et phase vapeur), entre la température ordinaire et la température critique. Les auteurs de la présente note ont calculé les constantes critiques d'un certain nombre de carbures aromatiques (le durène, le diphenylméthane, le biphenyle et la naphthaline). Puis ils ont déterminé la complexité moléculaire de ces corps dans la phase liquide et dans la phase de vapeur, jusqu'au point critique. Ils ont considéré les quantités ci-après :

1°) Le rapport de la réfraction moléculaire $MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$ (si possible rapportée à une longueur d'onde infinie) au coefficient critique $K_c = \frac{T_c}{p_c}$ (T_c = la température critique absolue et p_c la pression critique) (Guye).

2°) Le rapport de la densité critique réelle D_c (calculée simplement par la règle de Mathias dite du tiers de la densité) à la densité critique théorique D (S. Young).

3°) La constante $f = \frac{\log p_c - \log p}{T_c - T}$ T , expression dans laquelle T désigne la température d'ébullition sous la pression ordinaire p voisine de 1 atmosphère (Guye).

La connaissance de ces trois éléments suffit pour établir, qualitativement du moins, si un fluide est polymérisé ou non à l'état critique et en dessous de cette température, dans la phase liquide et dans la phase vapeur.

1°) Le fluide n'est pas polymérisé à l'état critique, si le rapport $MR : K_c$ est voisin de 1,8 ou même un peu supérieur et si le rapport $D_c : D$ est voisin de 3,9 à 4,0 ; il est polymérisé si le premier rapport est nettement inférieur à 1,8, et le second nettement supérieur de 3,9 à 4,0.

2°) Le fluide est de complexité moléculaire normale dans les deux phases entre le point d'ébullition et le point critique, si l'on a simultanément : $MR : K_c$ voisin de 1,8, $D_c : D$ voisin de 3,9-4,0 et f voisin de 3,1.

3°) Le fluide est polymérisé entre le point d'ébullition et le point critique, dans la phase liquide à basse température, et dipolymérisé à l'état de vapeur et à l'état critique, si l'on a simultanément : $MR : K_c$ voisin de 1,8, $D_c : D$ voisin de 3,9-4,0 et f supérieur à 3,1.

4°) Le fluide est polymérisé dans les deux phases jusqu'à l'état critique généralement, avec faible dépolymérisation sous cet état, si l'on a simultanément $MR : K_c$ inférieur à 1,8, $D_c : D$ supérieur à 3,9 et f voisin de 3,1.

La détermination de ces quantités démontre que les hydrocarbures aromatiques ci-dessus doivent être considérés comme de fluides normaux, dont la grandeur moléculaire est bien représentée par leurs poids moléculaires usuels.

— Extension des deux lois de Kirchhoff. Note de M. CARVALLO.

L'auteur énonce les deux lois suivantes : *Première loi* : Le flux du courant total à travers toute surface fermée est nul. *Deuxième loi* : La force électromotrice totale qui règne dans tout circuit fermé est nulle.

— Sur une nouvelle action entre les tubes électrostatiques et les isolateurs. Note de M. W. de NICOLAÏEVE.

Cette action spéciale s'observe dans le champ électrostatique que l'on détermine dans le sein des électrolytes pendant le passage du courant, les tubes de ce champ coïncident avec des lignes du courant, par suite, les matières isolantes, qui sont diélectriques pour les tubes du champ ordinaire, se comportent dans les électrolytes comme des matières diélectriques parfaites, c'est-à-dire dépourvues de perméabilité électrique.

— Action des courants de haute fréquence. Application directe sur les animaux. Note de MM. H. BORDIER et LECOMTE.

Il résulte de cette note que dans l'emploi des courants à haute fréquence, la mort survient d'autant plus vite, que l'animal est de plus petite taille.

— Remarques au sujet de la communication de MM. Bordier et Lecomte, par M. d'ARSONVAL.
— M. d'Arsonval fait à propos de la note précédente remarquer qu'il faut lorsqu'on étudie les courants à haute fréquence, éviter trois choses : 1°) Toute action sur la sensibilité ; 2°) Toute contraction musculaire ; 3°) Toute élévation anormale de température.

— Sur l'existence de rayons qui subissent la réflexion dans le rayonnement émis par un mélange de chlorure de radium et de baryum. Note de M. Th. TOMMASINA.

— Sur les maxima électro-capillaires de quelques composés organiques. Note de M. GOUY.

Des données expérimentales indiquées dans cette note, on conclut : 1°) Que la dépression du maximum croît moins vite que la concentration ; elle lui est d'abord presque proportionnelle pour les corps peu actifs, tels que l'alcool méthylique. La concentration augmentant, la dépression croît de moins en moins vite et les dernières quantités d'eau ont peu d'effet ; 2°) Que le maximum avec le corps presque anhydre comparé à celui de l'eau est d'autant plus déprimé que ce corps plus actif en solutions étendues, comme on pouvait s'y attendre ; mais d'un corps à un autre, la différence est ici bien moindre qu'en solutions étendues.

— Chaleur de formation de l'hydrate de chlore. Note de M. DE FORCRAND.

La chaleur de formation de cet hydrate a été trouvée égale à 18,36 cal.

— Sur les causes déterminantes de la formation des organes visuels. Note de M. Ant. PIZON.

— Les régions d'une trace foliaire de Filicinée. Note de MM. C. Eg. BERTRAND et CORNAILLE.

— Sur les éclogites des aiguilles rouges. Note de M. Et. JOUKOWSKI.

— Sur l'ergot de seigle. Note de M. Marcel GUÉDRAS.

L'action thérapeutique de l'ergot de seigle est due à l'acide sphacélinique et à la cornutine, ainsi qu'à leurs sels. Il est presque impossible de séparer ces deux principes actifs, puisqu'ils ont à peu près la même solubilité ; mais il faut s'attacher à employer une drogue contenant un large pourcentage d'acide sphacélinique et de cornutine, et de faibles quantités d'acide sclérotique et de substances inertes.

— M. LEREBOURS adresse une note relative à des colonnes lumineuses observées vers le moment du coucher du soleil.

Séance du 6 janvier 1902. — Etat de l'Académie des sciences au 1^{er} janvier 1902. *Sciences mathématiques.* Section I^{re} Géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard, Appell, Painlevé, Humbert.

Section II. Mécanique. — MM. Lévy (Maurice), Boussinesq, Deprez, Sarrau, Leauté, Sebert.

Section III. Astronomie. — MM. Faye, Janssen, Lœwy, Wolf, Callandreau, Radau.

Section IV. Géographie et Navigation. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, De Bussy, Bassot, Guyon, Hatt.

Section V. Physique générale. — MM. Cornu, Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle.

Sciences physiques. Section VI. Chimie. — MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditté, Lemoine, Haller.

Section VII. Minéralogie. — MM. Fouqué, Gaudry, Hautefeuille, Bertrand, Lévy, de Lapparent.

Section VIII. Botanique. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller.

Section IX. Economie rurale. — MM. Schloesing, Chauveau, Dehérain, Duclaux, Muntz, Roux.

Section X. Anatomie. Zoologie. — MM. Ranvier, Perrier, Filhol, Chatin, Giard, Delage.

Section XI. Médecine et Chirurgie. — MM. Marey, Bouchard, Guyon, Dr Arsonval, Lannelongue, Laveran.

Secrétaires Perpétuels. — MM. Darboux pour les sciences mathématiques, Berthelot pour les sciences physiques.

Académiciens Libres. — MM. Damour, de Freycinet, Haton de la Goupillière, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel, Laussedat, Carnot, Rouché.

Associés Etrangers. — Sir William Thomson Lord Kelvin, Lister (Lord), Newcomb, Virchow, Stokes, Suess, Hooker, N.

Correspondants. Sciences mathématiques. Section I^{re} Géométrie. — MM. Salmon, Fuchs, Schwarz, Klein, Crémona, Méray, Zeuthen, Mittag-Löffler, Lipschitz, Dedekind.

Section II. Mécanique. — MM. Sire, Considère, Amsler, Vallier, Gibbs, Boltzmann, Dwelshauvers-Déry, Bazin, Duhem, Zeuner.

Section III. Astronomie. — MM. Struve, Lockyer, Huggins, Stephan, Hall, Schiaparelli, Langlery-Auwers, Rayet, Perrotin, Backlund, Gill, Backuyzen (Van de Sande), Christie.

Section IV. Géographie et Navigation. — MM. Teffé, Baron de Grimaldi, (Prince de Monaco), Hansen, Helmert, Colin (le R. P.) Gallieni, Bienaymé, Normand, Davidson, Oudemans.

Section V. Physique générale. — MM. Crova, Rayleigh, Amagat, Bichat, Blondlot, Hittorf, Van der Wals, Michelson, Gouy.

Sciences physiques. Section VI. Chimie. — MM. Williamson, Lecoq de Boisbaudran, Reboil, Böyer, Roscoé, Cannizzaro, Ramsay, Mendeleef, Fischer (Emile), Sabatier.

Section VII. Minéralogie. — MM. Gosselet, Geikie, Richthofen, (Baron de) Tschermak, Depéret, Rosenbusch, Péron, Zittel, Oehlert, Klein.

Section VIII. Botanique. — MM. Clos, Sirodot, Grand-Eury, Millardet, Masters, Treul, Schwendener, Pfeffer, Strasburger.

Section IX. Economie rurale. — MM. Lawes, Lechartier, Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon.

Section X. Anatomie et Zoologie. — MM. Agassiz, Fabre, Sabatier, Retzius, Bergh, Lankester, Lortet, Maupas, Van Beneden.

Section XI. Médecine et Chirurgie. — MM. Lépine, Hergott, Engelmann, Leyden (Von), Mosso, Burdon-Sanderson, Zambaco, Czerny.

— M. Fouqué Président sortant fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie.

— Sur la mise au foyer d'un collimateur ou d'une lunette au moyen de la mesure d'une parallaxe. Note de M. G. LIPPMANN.

— Méthode pour vérifier si une glissière ou une règle sont rectilignes. Note de M. G. LIPPMANN.

— Préparation et propriétés de l'hydruide de potassium. Note de M. H. MOISSAN.

Par l'action de l'hydrogène sur le potassium à une température de 360° C, on obtient un hydruide blanc, cristallisé, de formule KH, instantanément décomposable par l'eau, prenant feu à froid dans le fluor, dans le chlore et dans l'oxygène sec, possédant des propriétés réductrices très énergiques.

— Note sur une tumeur du tendon d'Achille, par M. LANNELONGUE.

— Stabilité, pour les perturbations quelconques, d'un système affecté d'un mouvement de rotation uniforme. Note de M. P. DUHEM.

— M. G. LIVET soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé : *La Bacilline dans le traitement de la tuberculose pulmonaire*.

M. Th. BALLÉ adresse un mémoire, accompagné de planches, sur un hélicoptère destiné à l'aviation.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume intitulé : *Joseph-Alexandre Laboulbène* (1825-1898), par les D^{rs} Louis Beurnier et Pierre Cambours, avec une préface de M. Lannelongue.

— Sur la position géographique d'In-Salah, oasis de l'archipel touatien (Tidikelt), Sahara central.

Note de M. G. B. M. FLAMAND.

D'après les déterminations de cet explorateur, In-Salah se trouve à 27°10'46" latitude nord, et 0°7'30" (moyenne de deux observations), longitude est de Paris.

— Sur certains systèmes d'équations linéaires aux différentielles totales. Note de M. Emile COTTON.

— Sur les vibrations universelles de la matière. Note de M. A. KORN.

— Sur le champ électrostatique autour d'un courant électrique et sur la théorie du professeur Poynting. Note de M. W. DE NICOLAÏÈVE.

— Equations générales de l'Electrodynamique dans les conducteurs et les Diélectriques parfaits en repos. Note de M. E. CARVALLO.

— Nouvelle méthode pour la mesure et l'inscription des températures élevées. Note de M. André JOB.

Cette méthode est basée sur ce fait suivant démontré par Graham.

La viscosité d'un gaz augmente rapidement avec la température. Or, si l'on produit l'électrolyse dans un voltamètre où les gaz ne trouvent d'autre issue qu'un tube capillaire, il en résulte un excès de pression dans l'appareil et, comme le débit est connu, cet excès de pression mesure la viscosité.

Supposons que l'on dirige le courant constant de gaz électrolytique successivement dans deux tubes capillaires, l'un froid et l'autre chaud, l'excès de pression produit dans le voltamètre passe d'une va-

leur h à une valeur H , et le rapport $\frac{H}{h}$ ne dépend que de l'écart de température. La simple lecture du manomètre donne la mesure de cet écart.

— Sur la valeur absolue des éléments magnétiques au 1^{er} janvier 1902. Note de M. Th. MOUREAUX.

— Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques. Note de M. A. MAILHE.

L'auteur continuant ses recherches sur l'action de l'hydrate tétracuvrique, qui est celui des hydrates de cuivre qui se prêtent le mieux à ces recherches sur les sels, a préparé un certain nombre de sulfates basiques doubles. Le sulfate de cadmium, laissé en contact à froid pendant très longtemps, plusieurs mois, a donné un sulfate basique double de formule $2\text{SO}^4\text{Cd}, 3\text{CuO}, 12\text{H}^2\text{O}$. A l'ébullition, on obtient le même sel, mais il contient 2 molécules d'eau en moins.

Le sulfate de nickel donne des sels analogues.

Avec le sulfate de cobalt, on obtient à froid le sel basique $3\text{SO}^4\text{Co}, 5\text{CuO}, 16\text{H}^2\text{O}$; à l'ébullition, il a la même formule que les précédents.

L'hydrate tétracuvrique, suivant la concentration des solutions, donne avec le sulfate de zinc, soit le sel $\text{SO}^4\text{Zn}, 3\text{CuO}, 5\text{H}^2\text{O}$, soit les sels $2\text{SO}^4\text{Zn}, 3\text{CuO}, 12\text{H}^2\text{O}$, $2\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{ZnO}, 12\text{H}^2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Zn}, 2\text{CuO}, 5\text{H}^2\text{O}$; $2\text{SO}^4\text{Zn}, 3\text{CuO}, 12\text{H}^2\text{O}$. Le sulfate de manganèse n'a donné lieu à aucun phénomène, au contraire ceux de mercure, d'aluminium, de fer (au maximum) sont décomposés avec déplacement total de l'oxyde.

— Sur la condensation des carbures acétyléniques avec les éthers-sels. Synthèses d'acétones acétyléniques et d'éthers β -cétoniques. Note de MM. Th. MOUREU et R. DELANGE.

On mélange, 1 molécule de carbure sodé, dilué dans 5 parties d'éther absolu, et 1 molécule d'éther-sel dilué dans 2 parties du même véhicule, on obtient des acétones acétyléniques et des éthers β -cétoniques. Ces derniers sont en proportion prédominante, en général.

Par ce procédé, on a préparé avec l'œnanthylidène et le phénylacétylène, un certain nombre de nouvelles cétones et de nouveaux éthers cétoniques.

Le phénylacétylène a donné avec le butyrate d'amyle, le butyrylphénylacétylène $D = 0,998^\circ$ à 0° . Ebull. : 135-137° sous 9 millimètres. Ce corps hydraté par l'acide sulfurique donne le benzoylbutyrylméthane dicétone β . Avec le benzoate d'éthyle, on obtient le benzoylphénylacétylène. l'fusion 49°5, ébull. : 200° sous 15 millimètres Hydraté par SO^4H^2 , il fournit le dibenzoylméthane qui fond à 81° C.

L'œnanthylidène donne avec les acétates d'isopropyle, d'isobutyle, et le butyrate d'amyle, l'acétylacétate d'isopropyle, l'éthylbutyrylacétate d'amyle, qui distillent le premier à 75° sous 15 millimètres, le second à 125°-127° sous 9 millimètres.

— Utilisation des sucres (hexoses) par l'organisme. Note de MM. CHARRIN et BROCARD.

— De la présence d'un parasite dans le sang des épileptiques. Note de M. BRA.

— Contribution à l'étude de l'alimentation des plantes en phosphore. Note de M. SCHLÖESING fils.

Cette méthode a pour but d'apporter de nouvelles preuves en faveur du grand rôle joué dans l'alimentation de la plante par les phosphates solubles dans l'eau. Du maïs a été cultivé dans un sol dont on avait déterminé la proportion de phosphates solubles dans l'eau. Or, on a reconnu que la

plante avait appauvri le sol, à son profit, d'une manière très sensible, en phosphates solubles dans l'eau.

— Observations nouvelles sur l'évolution et l'origine des Péripates. Note de M. BOUVIER.

— Sur l'orientation des *Crinorhiza*. Note de M. E. TOPSENT.

— Sur la découverte du terrain nummilitique dans un sondage exécuté à Saint-Louis du Sénégal.

Note de M. G. VASSEUR.

— La nappe de recouvrement des environs de Gavarnie et de Gèdre. Comparaison des bassins crétaqués d'Eaux-Chaudes, de Gèdre et de Gavarnie. Note de M. BRESSON.

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse une note relative à « L'action réciproque des oxydases et des hydrogénases. Contribution à l'étude du *Philothion* ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 18 décembre 1901.

Le secrétaire fait part au comité de la mort de M. Galland :

« Georges Galland avait fait ses études au collège de Remiremont ; il entra, en 1881, à l'école de chimie de Mulhouse et en sortit, en 1884, pour entrer dans l'établissement de Loerrach. Il en sortit, en 1891, passa deux ans en Angleterre dans la maison Schwabe et fut nommé, en 1893, directeur de la maison Pragsmichow, à Prague, où il ne séjourna que trois ans.

En 1898, une place supérieure lui fut offerte dans la maison Schlieper et Baum, à Elberfeld, mais, au bout de quelques mois, il dut renoncer définitivement à un travail trop absorbant et se retira dans sa famille.

La mort l'a atteint le 30 novembre, à l'âge de 38 ans.

La séance est reprise à six heures.

Rectification au procès-verbal du 13 novembre 1901. — Ce procès-verbal est lu et adopté après la rectification suivante : Page 4, ligne 15, lire *Marius Richard* au lieu de *Paul Richard*.

Mercerisage des tissus de coton (Pli cacheté n° 1293 du 17 octobre 1901). — M. Grosheintz a mesuré, sur un dynamomètre, l'effort de traction produit sur un tissu de coton par le fait de l'imprégnation en soude caustique.

En opérant, sur une bande de 68 P., 20 fils mesurant 5 centimètres de large et 10 centimètres de long (distance mesurée entre les pinces du dynamomètre) et en déterminant l'effort produit sur la chaîne, M. Grosheintz a fait les observations suivantes :

Concentration de la soude	Kilos indiqués au dynamomètre	Temps pendant lequel l'aiguille du dynamomètre avance
1) soude à 38° pur	5,3 kil.	4'
2) 90 cent. cubes de soude à 38° + 10 cent. cubes d'eau . . .	5,0 »	5'
3) 80 cent. cubes de soude à 38° + 20 cent. cubes d'eau . . .	4,2 »	5'
4) 70 cent. cubes de soude à 38° + 30 cent. cubes d'eau . . .	4,0 »	5'
5) 60 cent. cubes de soude à 38° + 40 cent. cubes d'eau . . .	3,5 »	5'
6) 50 cent. cubes de soude à 38° + 50 cent. cubes d'eau . . .	3,0 »	5'

CONCLUSIONS. — L'effort exercé par un même tissu sur les pinces d'une rame est à peu près proportionnel à la concentration de la soude ;

L'effort exercé sur les pinces de la rame varie avec la nature et le poids du tissu ;

Une tension préalable suffisamment forte du tissu sur la rame, avant l'imprégnation en soude, n'est plus augmentée par cette imprégnation.

Le comité vote l'impression au Bulletin de cet intéressant travail.

Dérivés métahydroxylés de l'azo et de l'azoxybenzène. — MM. Nœlting et Federmann ont entrepris une étude des dérivés méta-hydroxylés de l'azo et de l'azoxybenzène. qu'ils ont préparés au moyen des dérivés amidés correspondants par diazotation et ébullition avec l'eau.

Le di-méta-oxy-azoxybenzol est jaune clair et fond à 183°, il ne possède pas de propriétés tinctoriales ; le di-méta oxy-azobenzol se présente sous formes de paillettes jaunes d'or fusibles à 207° et teignant la soie faiblement en jaune.

Les formules de ces deux corps sont :



Le comité vote l'insertion de cette note au procès-verbal.

Brosse-fourisseur. — Cet appareil, présenté sous la devise : *Prüfet Alles, das Beste behaltet*, est renvoyé à l'examen de M. T. Stricker, de la maison Schaeffer et Cie.

Enlevages à la poudre d'aluminium. — M. Alb. Scheurer soumet au comité une réclamation de priorité au sujet de l'emploi de l'aluminium pour l'enlèvement des couleurs par réduction.

Le comité vote l'insertion de cette note au procès-verbal :

Enlevages à la poudre d'aluminium. Réclamation de priorité en faveur de M. Gaston Van Caulaert.

Par M. Albert Scheurer.

La maison Kalle a breveté un procédé d'enlevages blancs et colorés au moyen d'aluminium en poudre et de bisulfite. La patente allemande porte le n° 121 338, 30 août 1900.

Il est inquiétant de voir breveter un procédé identique à un autre qui est pratiqué dans toutes les fabriques avec une modification qui ne touche pas au principe de la réaction, et on peut se demander, non sans appréhension, dans quelles conditions travailleront les fabriques d'indienne de l'avenir si la fantaisie de prendre des brevets pour le moindre tour de main, ou pour les moyens les moins nouveaux de produire une couleur, continue à se généraliser.

Je puis dire qu'aux yeux de tous nos collègues du comité de chimie, un pareil procédé n'est pas brevetable en tant qu'il réside dans la simple substitution d'un métal à un autre dans une recette universellement connue.

Si l'aluminium en poudre ne coûtait pas plus cher que le zinc, l'industrie de l'impression n'aurait pas attendu l'initiative de la maison Kalle pour l'appliquer. D'autant plus qu'il est de notoriété publique que les réactions de ces deux métaux sont tout à fait analogues.

La maison Scheurer-Lauth — et je suis convaincu qu'elle n'est pas la seule à avoir eu cette idée — a fait une commande de poudre d'aluminium à la maison de Hœn le 23 juin 1897 pour essayer ce métal comme enlèvement.

M. Gaston Van Caulaert s'est livré à des essais dont les résultats, avec échantillons, se trouvent consignés dans son cahier de fabrication (VI^e vol., p. 110-113). Ce volume est à la disposition du comité.

La couleur employée était composée de :

150 aluminium,
300 bisulfite de soude à 32°,
550 eau d'amidon grillé.

Les enlevages ont été exécutés sur sulfonazurine brillante (By), et sur écarlate diamine 3B (Cass.)

Je certifie, en outre, que M. Gaston Van Caulaert m'a fait voir, à la même époque, un échantillon de laine teinte en sulfonazurine brillante et rongé avec la couleur à l'aluminium, puis teint en alizarine. L'alumine formée sur le tissu aux dépens de l'aluminium s'était teinte en rouge et permit ainsi de réaliser l'article enlèvement rouge sur gros bleu.

N. B. — La poudre d'aluminium a été employée depuis plusieurs années, pour des réductions chimiques, à la place de la poudre de zinc, par exemple pour la transformation des nitrates en ammoniac.

Note sur les tirages sur verre des clichés photographiques. — Ce travail est renvoyé à l'examen d'une commission composée de MM. A. Wehrin, G. Forel et Ch. de la Harpe.

Séance du 8 janvier 1902

Affaiblissement de la fibre du coton par les opérations. — Il résulte de cette étude que les opérations courantes, dans les fabriques d'indienne, n'affaiblissent pas sensiblement le tissu. Il n'en est pas de même du chlorage au tambour, qui peut donner une chute de résistance effective de 20 à 30 % s'il est appliqué avec trop d'énergie.

Le comité demande l'impression au Bulletin de cette note de M. Alb. Scheurer.

Histoire de l'Indienne. — Les documents de M. Alb. Schlumberger sont renvoyés à l'examen de M. Alph. Wehrin.

Photographie. — La demande faite par MM. Schmitt et Cie, de Mulhouse, à la Société industrielle, pour l'obtention d'une médaille (prix n° 2 des généralités), est renvoyée à l'examen d'une commission composée de MM. Wehrin et Clément, et sera soumise au comité de mécanique.

Gravure sur rouleaux. — M. Alfred Zemb demande à la Société industrielle son appréciation sur la valeur pratique d'un nouveau procédé de gravure sur rouleaux dont il est l'inventeur. Ce procédé consiste, en principe, à recouvrir le rouleau d'un milleraie ou vernis, puis à reporter par-dessus le dessin à l'encre grasse, enfin à procéder au galvanisage. Le cuivre ne se déposera qu'aux endroits exempts de vernis ou d'encre grasse.

L'examen de ce procédé est confié à MM. Ch. Weiss, Alb. Keller et J. Dépierre.

Sur la proposition de M. Alb. Scheurer, M. Alb. Keller est nommé membre du comité de chimie.

Renouvellement du bureau. — M. Albert Scheurer, secrétaire, et MM. E. Noelling et Oswald, secrétaires-adjoints du comité, sont réélus à l'unanimité.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI. — 1^{re} PARTIE

Livraison 723

MARS

Année 1902

LES PROCÉDÉS D'EXTRACTION DU CAOUTCHOUC ET DE LA GUTTA-PERCHA PAR SOLVANTS OU TRAITEMENTS MÉCANIQUES

Par M. Gerber.

Au cours de mon étude sur le caoutchouc à l'Exposition Universelle de 1900 ⁽¹⁾ j'ai rappelé que le caoutchouc du commerce provient encore, à l'heure actuelle, de l'exploitation des forêts naturelles.

Le nombre des végétaux producteurs aujourd'hui connus et de leurs variétés dépasse deux cents : arbres, lianes, plantes buissonneuses, se rattachant à de nombreuses familles, d'espèces variées, poussant à l'état sauvage dans les sols et sous les climats les plus divers, dans toute l'étendue des terres tropicales.

Les sortes et qualités déjà très différentes qu'elles fournissent, sont encore modifiées à l'infini par les conditions climatiques au moment de la récolte, le mode de coagulation, les soins plus ou moins sommaires de la préparation et de la dessiccation, les fraudes, les avaries en cours de transport. Cette matière première hétérogène offre naturellement de grosses difficultés de mise en œuvre ; mais outre que l'industrie trouve de plus en plus difficilement de bons caoutchoucs, elle se voit menacée de n'en bientôt plus trouver assez pour ses besoins toujours croissants.

La consommation augmente en effet d'année en année, comme le montre le tableau suivant des importations du caoutchouc sur les principaux marchés.

IMPORTATION DU CAOUTCHOUC SUR LES PRINCIPAUX MARCHÉS

	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900
	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes
Liverpool . . .	11 445 000	12 244 000	13 222 000	16 113 000	14 627 000	18 136 000	15 659 000	17 831 000
Londres . . .	1 746 000	1 966 000	1 544 000	1 718 000	2 053 000	2 752 000	2 561 000	2 202 000
Le Havre . . .	1 065 260	1 326 821	1 499 666	1 633 140	2 326 665	2 394 600	3 032 000	4 327 000
Bordeaux . . .	—	—	—	20 142	11 914	19 430	105 613	121 213
Rotterdam . . .	437 000	372 000	300 000	324 500	303 500	242 000	217 000	354 000
Anvers . . .	167 196	274 580	531 074	1 115 875	1 679 154	2 014 591	3 402 880	5 698 000
Etats-Unis . . .	15 706 000	14 252 000	15 858 000	13 833 000	17 421 000	18 470 000	22 674 000	20 468 000
Totaux . . .	30 566 456	30 435 401	32 954 740	34 757 657	38 422 233	44 028 621	47 651 493	51 001 213

On remarquera que le marché de Hambourg, cependant très important, 9 026 tonnes en 1898, ne figure pas dans cette statistique empruntée à la *Revue annuelle* de E. Grisar, courtier à Anvers. Il faut observer, d'autre part, que ces chiffres comprennent des lots de caoutchouc qui, n'étant pas consommés dans le pays même, sont réexportés et figurent une seconde fois à l'actif d'un autre port que celui où ils avaient atterri une première fois. La distinction entre les importations directes et celles en provenance d'autres ports européens n'est indiquée que pour les places de Bordeaux et d'Anvers. Le Havre et Hambourg en particulier, reçoivent d'assez grosses quantités en provenance, de Liverpool ou d'Anvers.

Des calculs comparant les productions d'une part, avec le total des entrées des principaux

(1) *Monit. Scient.*, avril 1901, p. 225.

ports importeurs directs d'autre part, ont établi pour l'année 1897, une consommation mondiale de 42 000 tonnes ⁽¹⁾.

Sur ce total, la production du Brésil, bassin de l'Amazone, entre pour 22 000 tonnes environ. Cette production est la seule qui paraisse avoir augmenté depuis.

Elle a été pour les campagnes (1^{er} juillet à fin juin) :

En 1897-1898.	22 250 tonnes
1898-1899.	25 370 »
1899-1900.	26 670 »
1900-1901	27 610 »

et semble être encore une augmentation pour cette année ; les recettes à Para du 1^{er} juillet au 31 décembre 1901, étaient de 13 650 tonnes, contre 11 330 dans la période correspondante de 1900.

Mais il paraît certain que la production africaine a baissé de quelques centaines de tonnes en 1901 ; la production asiatique est en diminution constante depuis plusieurs années, de même celle des peuplements naturels de *Castilloa* du Mexique et de l'Amérique centrale. Les réserves de plantes à caoutchouc ne résistent pas longtemps à l'exploitation effrénée des indigènes. Il y a de cela de nombreux exemples ; parmi les plus récents on peut citer l'épuisement à peu près complet d'une euphorbe de Madagascar, l'*Intisy* qui a fourni pendant six ans environ un caoutchouc de qualité supérieure ; durant une seule année, le port de Fort-Dauphin, à lui seul, en a exporté plus de 300 tonnes. Aujourd'hui il n'en sort plus une tonne par mois, de l'île. La précieuse euphorbe a été saccagée et détruite avant même que les botanistes aient pu se mettre complètement d'accord sur l'identité de la plante productrice. Le même fait s'est produit pour le *kickxia* au Lagos.

Il y a peu de chances, dit O. Warburg ⁽²⁾, d'arriver encore, pendant longtemps, à maintenir la production du caoutchouc à la hauteur actuelle, à moins qu'on ne découvre prochainement de nouvelles plantes productrices de caoutchouc. A plus forte raison sera-t-il difficile de faire augmenter la production mondiale ⁽³⁾.

Le remède à cet état de chose est tout indiqué ; c'est la culture des plantes à caoutchouc et leur exploitation par des procédés de récolte et de préparation basés sur des principes scientifiques ⁽⁴⁾. On ne sera vraiment rassuré que le jour où la culture commerciale du caoutchouc aura fait assez de progrès pour devenir partie intégrante de l'agriculture coloniale, et pouvoir rémunérer de gros capitaux.

De tous côtés on multiplie les essais dans ce but. Les Américains ont engagé au Mexique des capitaux considérables dans la culture du *Castilloa* qui passe pour un producteur riche et suffisamment rustique ⁽⁵⁾. Les Anglais, reprenant sur de nouvelles bases les plantations qu'ils avaient abandonnées après de premiers succès, essaient la culture des *Hévéas*, des *Castilloas*, des *Ficus* aux Indes, à Ceylan, dans le Honduras britannique, à la Trinité et dans les petites Antilles, etc. Les Allemands ont créé dans toutes leurs colonies des jardins d'essai où ils poursuivent des recherches méthodiques sur les climats, les sols, les procédés de culture les plus appropriés aux

(1) *Les plantes à caoutchouc et leur culture*, par O. Warburg, traduction de J. Vilbouchevitch, Paris, 1902. — (2) *Loc. cit.*

(3) Faisons l'hypothèse suivante : Imaginons des arbres à caoutchouc plantés en carrés, espacés de 10 en 10 mètres l'un de l'autre, dans les deux sens. Admettons que chacun de ces arbres rende 1 kilogramme de caoutchouc par an, rendement modeste, puisque l'on estime de 1,500 kil. à 6 kilogrammes, le produit annuel d'un *hévéa* adulte.

Un simple calcul montre que, dans ces conditions, il suffirait d'un carré de 70 kilomètres de côté, à peu près l'étendue d'un de nos départements, pour fournir les 50 000 tonnes environ de caoutchouc qui se consomment dans le monde.

Je cite ce calcul uniquement, parce qu'il donne, par comparaison avec les énormes étendues exploitées, une idée de la faible densité moyenne des peuplements naturels des plantes à caoutchouc.

Une indication bien instructive à cet égard nous est donnée, pour le *Ficus elastica*, le grand producteur du caoutchouc des Indes anglaises, de la Birmanie, de Java, Bornéo et diverses autres îles de la Malaisie, par l'ouvrage cité de O. Warburg. Cet arbre ne se rencontre jamais autrement que dispersé dans la forêt vierge. Tout au plus, peut-il arriver qu'on tombe sur un groupe de quatre ou cinq arbres. Dans les plus riches des forêts de la Haute-Birmanie, on ne trouve pas plus de un ou deux grands caoutchoutiers à l'hectare, d'après la moyenne de plusieurs taxations faites exprès ; il est même rare de rencontrer deux individus à moins de deux à trois cents mètres l'un de l'autre.

(4) On cite même déjà un certain nombre de *bluffs* qui ont englouti l'argent d'actionnaires trop confiants. Des clergymen se sont constitués planteurs de caoutchouc.

(5) Durant l'impression de cette étude il s'est produit sur les prix du caoutchouc brut une baisse notable. La valeur du para est tombée de 10 francs à 8 fr. 50 le kilogramme. Les autres sortes ont subi une baisse un peu moindre, en moyenne de 10 %. Cette situation a été provoquée par le krach d'une grosse maison de spéculation américaine qui a jeté d'un seul coup sur le marché déjà un peu chargé près d'un million de kilogramme de Para. La baisse est entretenue par le mauvais état général des affaires. La pléthore momentanée des approvisionnements n'implique pas qu'il y ait surproduction continue et n'infirme pas à notre avis, les conclusions de O. Warburg.

espèces indigènes donnant un caoutchouc apprécié, aux plantes exotiques dont ils tentent l'acclimatation.

La Hollande possède depuis longtemps, à Buitenzorg (Java) un jardin d'essai, modèle des institutions de ce genre, largement doté en raison des services déjà rendus aux cultures coloniales, en particulier à la culture des quinquinas. Là aussi, les végétaux producteurs de caoutchouc sont l'objet d'études suivies. C'est dans l'île de Java qu'existe d'ailleurs la seule plantation connue (*Ficus*) en rapport, et pour laquelle aient été publiées quelques données certaines sur le rendement expérimental d'une pareille entreprise.

Dans les colonies françaises la question est aussi à l'ordre du jour. D'après H. Jumelle ⁽¹⁾, des plantations d'*Hévéa* existaient dans la Guinée française et au Congo. Le bulletin économique de l'Indo-Chine parle de 4 hectares complantés avec la même essence au champ d'expériences de Ong Yem, en Cochinchine. Des plantations d'*Hévéa* et de *Maniçoba* (*Manihot Glaziovii*) ont été entreprises en Casamance, au Sénégal, au Congo français, à Madagascar, en Nouvelle-Calédonie.

Au Congo belge, le gouvernement et les sociétés particulières prennent des mesures protectrices et poursuivent des essais d'aménagement des lianes qui font la richesse du pays, lianes dont l'épuisement, dans certaines régions, est déjà presque complet.

Tous ces essais sont trop récents pour qu'on puisse, dès à présent, faire fonds sur le caoutchouc obtenu par culture pour alimenter le marché.

Il faut une vingtaine d'années pour qu'une plante d'*Intisy* de Madagascar vaille la peine d'être exploitée.

Il paraît en être de même de la plupart des lianes africaines (*Landolphias*). On estime qu'un *Castilloa* peut être saigné à partir de l'âge de 7 à 8 ans ; de même un *Maniçoba*, un *Hévéa*. Mais le rendement durant les premières années est faible, et les saignées prématurées compromettent la croissance de l'arbre. D'autre part, diverses expériences ont montré, en particulier pour l'*Hévéa*, le grand producteur brésilien, et pour le *Maniçoba*, que ces végétaux peuvent, en dehors de leur aire d'habitat, pousser vigoureusement et fournir cependant, à la saignée, des quantités de caoutchouc insuffisantes même pour payer les frais de récolte.

Les premières plantations un peu étendues de caoutchouc paraissent remonter à 4 ou 5 ans, tout au plus. On n'en connaît les résultats que dans quelques années et l'on peut conjecturer, d'après l'expérience du passé, que tous ne seront pas heureux.

On a proposé dans ces dernières années, d'autres moyens pour augmenter la production du caoutchouc. Ces moyens consistent à extraire le caoutchouc des racines, écorces, brindilles, feuilles ou fruits des plantes caoutchoutifères par des moyens mécaniques ou chimiques.

L'idée avait été émise d'abord à propos de la gutta-pereha, substance qui présente, quant à ses sources et son mode de récolte beaucoup d'analogie avec le caoutchouc, et qui était devenue si rare, qu'on avait cessé de l'employer dans un grand nombre d'applications qu'elle avait trouvées à ses débuts. De fait, la véritable gutta de l'*Isonandra*, ou *Dichopsis gutta* menace de n'être plus, à bref délai, qu'un produit de laboratoire, si les efforts des autorités et des colons des Indes hollandaises pour la protection et le repeuplement de la précieuse essence, n'aboutissent favorablement.

Voyons donc, avant d'examiner la question au point de vue du caoutchouc, ce que l'on a proposé et essayé pour la gutta-percha,

I. GUTTA. — EXTRACTION DE LA GUTTA-PERCHA DES FEUILLES

Le premier document en date est un brevet français accordé à Désiré Rigole de Shangai (Chine), sous le n° 219643 du 24 février 1892, sous le titre : « Procédé d'extraction de la gutta percha des feuilles et brindilles des *Isonandra*, *Dichopsis* ou autres arbres à gutta par l'emploi du sulfure de carbone et appareil qui s'y rapporte ⁽²⁾ ».

Presque à la même époque un brevet pour le même objet était demandé par Sérullas, de Paris, br. 220810 du 11 avril 1892 avec addition, en date du même jour ⁽³⁾, et dans le courant de la même année, le professeur Jungfleisch exposait l'économie du nouveau procédé dans une conférence à la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale ⁽⁴⁾. On voit alors surgir, jusque dans le courant de l'année 1900, une série de brevets pour l'extraction et la purification de la gutta-percha :

SÉRULLAS. — Deuxième certificat d'addition au brevet du 11 avril en date du 4 juin 1892 ⁽⁵⁾.

SÉRULLAS. — Nouveau procédé d'extraction et de purification de la gutta-percha des feuilles, bourgeons, etc., de sapotées, sans nuire aux propriétés électriques de cette gomme, brevet français 225 507 du 31 octobre 1892 ⁽⁶⁾.

(1) *Les plantes à caoutchouc et à gutta dans les colonies françaises*, Paris, 1898.

(2) Brevets du *Monit. Scient.*, 1893, p. 18. — (3) *Ibid.*, pages 18 et 80.

(4) Méthode rationnelle d'extraction de la gutta-percha des feuilles de *Palaquium*. *Bulletin Soc. encourag.*, octobre, 1892.

(5) *Monit. Scient.*, brevets de 1893, p. 80. — (6) *Ibid.*, p. 284.

RIGOLE. — Certificat d'addition à son brevet du 24 février 1892 ⁽¹⁾.

ARNAUD et HOUSÉAL. — Procédé nouveau d'extraction à la gutta-percha des feuilles, brindilles et bourgeons de l'*Isonandra* et autres arbres à gomme, br. français 228 869 du 24 mars 1893 ⁽²⁾.

ARNAUD et HOUSÉAL. — Procédé d'extraction de la gutta-percha des sapotées et autres arbres ou bois produisant cette gomme, également applicable à l'extraction du caoutchouc, brevet français 233 982 du 11 novembre 1893 ⁽³⁾. Ici nous trouvons mentionnée pour la première fois l'idée d'appliquer au caoutchouc les méthodes d'extraction proposées pour la gutta.

SÉRULLAS. — Br. allemand S. n° 6744 demandé 23 juillet 1892, exposé 11 mars 1895 ⁽⁴⁾.

BLANCHARD et VIVIER. — Br. français 240648 du 10 avril 1894 ⁽⁵⁾.

SÉRULLAS. — Br. allemand S n° 9138, demandé 18 décembre 1895, exposé 21 mai 1896. Purification de la gutta-percha ⁽⁶⁾.

FÉLIX HOURANT. — Extraction et purification de gutta, br. 25417 du 4 novembre 1895 ⁽⁷⁾.

SIEMENS FRÈRES et CIE et E. F. A. OBACH. — Procédé d'extraction de la gutta au moyen de solvants, br. anglais n° 19 046 du 28 août 1896 ⁽⁸⁾.

FÉLIX MAURICE. — Procédé nouveau d'extraction de la gutta des plantes qui la renferment, br. français 269 034 du 29 juillet 1897 ⁽⁹⁾.

MAUNY. — Nouveau procédé pour l'extraction de la gutta-percha des feuilles de l'arbre à gutta, pour l'épuration de cette gutta et l'obtention d'acide oxalique comme sous-produit ⁽¹⁰⁾.

R. J. FRISWELL et BROOKE, SIMPSON AND SPILLER LIMITED. — Procédé d'extraction de la gutta-percha des feuilles d'*Isonandra* ou d'autres végétaux guttifères. Br. anglais 19727 et 19728 du 26 août 1897 ⁽¹¹⁾.

Là ne s'arrête pas la liste des inventions ayant pour but l'extraction des gommés des organes végétaux ; toutefois les autres procédés brevetés ou publiés ont en vue plus particulièrement l'extraction du caoutchouc. Nous en parlerons plus loin.

Passons rapidement en revue ces divers procédés.

PROCÉDÉS RIGOLE

Dans un appareil à épuisement méthodique, on traite les feuilles et brindilles d'arbres à gutta par un solvant très volatil. L'auteur donne la préférence au sulfure de carbone. Le solvant, renouvelé par circulation continue, dissout la gutta. On isole celle-ci en entraînant le véhicule par un courant de vapeurs d'eau.

La gutta ainsi obtenue est souillée par des matières grasses, de la chlorophylle ; aussi est-il avantageux de faire précéder l'extraction au sulfure de carbone par un traitement qui élimine ou détruit ces impuretés ; dans ce but l'auteur emploie l'acide chlorhydrique ou le chlorure de zinc.

PROCÉDÉS SÉRULLAS

Premier procédé par extraction au moyen de solvants de la gutta. L'auteur préfère le toluène à la benzine parce que, dit-il, le premier de ces hydrocarbures dissout moins que celle-ci les corps gras et pigments végétaux.

Il est avantageux de faire précéder l'extraction par un traitement au moyen d'une lessive alcaline qui facilite la pénétration du solvant et réduit des 4/5 le poids de la matière à extraire en dissolvant ou désagréant le tissu cellulaire.

On peut aussi dissoudre la cellulose au moyen de la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre à froid, ou bien à l'aide du chlorure de zinc additionné d'acide chlorhydrique à chaud.

De la solution toluénique filtrée on déplace la gutta par l'acétone ou un solvant analogue (éther, chlorure d'éthyle, éther acétique). On peut aussi séparer tout ou partie des hydrocarbures de la gutta par l'action du froid ou par entraînement du solvant à la vapeur d'eau.

Deuxième procédé. Basé sur la suppression de tout solvant qui, dit le brevet, détruit toujours la constitution de la cellule à latex et altère par suite les propriétés électriques de la gutta.

C'est donc la cellulose que l'on détruit par des réactifs et à des températures qui n'altèrent pas la gutta. On réduit la matière première, desséchée à l'étuve dans une atmosphère de gaz carbonique, en poudre fine, puis on traite successivement par une lessive caustique et par l'acide chlorhydrique. Par une série de malaxages entre des lamineurs sous un jet d'eau tiède et par des lavages au réactif de Schweitzer, on débarrasse la gutta des débris de cellulose.

PROCÉDÉS ARNAUD ET HOUSÉAL

Procédés purement mécaniques. Les feuilles vertes ou sèches sont réduites en pâte ou pulpe aussi fine que possible. En délayant celle-ci dans une grande masse d'eau, les cellules à gutta viennent à la surface sous forme d'écumes que l'on pétrit à l'eau chaude dans des appareils convenables. Pour faciliter l'agglomération des parcelles de gutta, on peut malaxer la pâte avec une

(1) *Ibid.*, p. 284. — (2) *Monit. Scient.*, brevets 1893, p. 285. — (3) *Ibid.*, 1894, p. 126. — (4) *Ibid.*, 1895, p. 110. — (5) *Ibid.*, p. 174. — (6) *Ibid.*, 1896, p. 170. — (7) *Ibid.*, p. 191. — (8) *Ibid.*, 1898, p. 182. — (9) *Ibid.*, 1898, p. 155. — (10) *Ibid.*, 1899, p. 63. — (11) *Ibid.*, 1899, p. 149.

certaine quantité de gutta en feuille et d'huile grasse. On chauffe le tout en autoclave vers 110-120°, puis on malaxe à nouveau en réchauffant la pâte au sein d'une lessive alcaline caustique pour saponifier l'huile. On répète ces opérations jusqu'à ce que la gutta soit amenée au degré de pureté voulu.

PROCÉDÉ BLANCHARD ET VIVIER

Ici nous revenons à l'extraction par un solvant, le tetrachlorure de carbone, mais précédée par un épuisement, au moyen d'un autre véhicule, l'alcool par exemple, qui ne dissout que les résines, la chlorophylle et d'autres impuretés, sans entraîner la gutta-percha.

PROCÉDÉ FÉLIX HOURANT

Ce n'est, à vrai dire, qu'une modification au procédé primitif de Sérullas, modification indiquée par celui-ci dans un brevet un peu postérieur. La solution toluénique de la gutta est précipitée par l'acétone, etc., ou bien par le froid.

On lave les précipités obtenus avec le liquide volatil employé, plus facile à éliminer par la chaleur et les malaxages que le solvant primitif. On peut produire ainsi, par des précipitations fractionnées, des mélanges en proportions diverses de fluavile, d'albane et d'hydrocarbure gutta qui composent le produit naturel.

PROCÉDÉ MAURICE

Je revendique, dit l'auteur, l'application industrielle de l'action des microbes pour extraire la gutta-percha des feuilles ou autres parties des plantes qui fournissent cette gomme, en combinant cette action avec des ventilations et des lévignations appropriées.

C'est principalement le *bacillus amylobacter* qui doit dans ce procédé désagréger la fibre cellulosique et en dégager la gutta.

PROCÉDÉ SIÉMENS ET OBACH

Les organes végétaux à extraire sont séchés à basse température, contusés par un passage dans un laminoir ou désagréateur approprié, puis extraits par un solvant léger tel que la benzoline. On peut aussi employer des solvants lourds qui dissolvent plus facilement la gutta que l'on précipite en totalité ou par fractions au moyen d'un véhicule léger, à basse température. On lave le précipité avec le même liquide léger dont on entraîne les dernières traces par un courant de vapeur d'eau.

PROCÉDÉ MAUNY

On attaque les feuilles par une lessive caustique sous forte pression (vingt atmosphères). Le support ligneux est désagréé avec formation d'oxalates. La gutta est extraite par l'éther de pétrole.

PROCÉDÉS FRISWELL

Les feuilles séchées, contusées ou moulues, sont traitées sous pression par la soude caustique jusqu'à ce que le résidu ne contienne plus que de la cellulose et de la gutta-percha.

On sèche ce résidu et l'épuise au sulfure de carbone ou au toluène. De la solution sulfocarbonique ou toluénique on précipite la gutta par l'acétone. On lave à l'alcool d'abord, puis à l'eau, etc.

Dans l'ensemble, ces procédés n'offrent rien de bien original. Quelques-uns reproduisent si fidèlement les données de brevets antérieurs qu'on pourrait les croire pris par les mêmes auteurs ; ainsi les brevets Friswell, Brooke Simpson and Spiller, copient, sans modification appréciable, les procédés décrits dans les divers brevets de Sérullas.

On peut tous les ranger sous trois catégories, d'ailleurs indiquées par les données du problème proposé.

La gutta est répandue dans tous les organes des végétaux guttifères où elle circule, durant la vie de la plante, sous formes de globules nageant dans un sérum (latex) par un système de vaisseaux, en général indépendant de ceux qui transportent la sève (1).

On ne voit chimiquement que deux voies à suivre pour l'isoler : ou la reprendre par un solvant organique qui l'extrait en laissant le squelette de cellulose et les hydrates de carbone, ou détruire ceux-ci par des réactifs convenables pour mettre à nu les globules de gutta qu'on agglomère par pression, malaxage à chaud, etc. Enfin l'on peut essayer de séparer par des procédés purement mécaniques la gomme hydrocarbonée d'avec le substratum cellulaire. Les trois moyens peuvent être employés successivement ou simultanément.

Voilà pour la théorie. Qu'est devenu tout cela dans la pratique ?

(1) La gutta et le caoutchouc paraissent jouer, dans l'économie des plantes tropicales, un rôle analogue à celui des résines, des gommes des arbres des régions tempérées ou froides. Ils sont destinés sans doute à panser les plaies produites par les piqûres d'insectes et à mettre ainsi l'arbre à l'abri des maladies parasitaires, pourriture sèche, etc. Ce sont des armes de défense.

QUALITÉ DE LA GUTTA DES FEUILLES

La gutta des feuilles ou gutta verte n'est pas appréciée par le consommateur au même degré que la gutta obtenue par saignée des mêmes végétaux. Une explication de cette infériorité nous est fournie par l'un des brevets de Sérullas ⁽¹⁾. Dans son exposé, l'auteur déclare ne vouloir employer, pour isoler la gutta des feuilles que l'acide chlorhydrique étendu et les alcalis ou leurs carbonates, c'est-à-dire, dit-il « les seules substances chimiques qui soient sans aucune « action sur cette gomme et ne laissent aucune trace de leur intervention. Tout dissolvant de la « gutta détruit toujours la constitution de la cellule à latex et altère par suite ses propriétés « électriques ».

Ce serait la condamnation des procédés par extraction qui ne fourniraient qu'une gutta altérée ? Mais il y a, dans cette explication, il nous semble, une idée fausse, un point de fait inexact. Sous la forme où elle est employée dans l'industrie, la gutta n'a plus aucune structure dépendant de la cellule à latex (?). Elle possède une structure fibreuse qui lui est propre, et, lorsqu'elle est en plaques, un sens de plus grande résistance et élasticité, dépendant du sens de l'étirage au lami-noir. On peut la reprendre par un solvant convenablement volatil qu'on chassera ensuite, à température aussi basse que possible, la mastiquer et la laminier à nouveau. On la retrouvera, après ces opérations, avec la même structure fibreuse spécifique et les mêmes propriétés électriques qu'auparavant.

Si la gutta extraite est altérée, c'est qu'elle l'était préalablement dans la feuille.

A cela plusieurs causes peuvent concourir. D'abord on a reconnu, dès les premiers essais, que la gutta extraite des feuilles sèches n'a pas la qualité de celle obtenue avec des feuilles fraîchement coupées. Cette constatation a décidé les sociétés intéressées à poursuivre leurs tentatives aux lieux mêmes où l'on peut se procurer la matière première, à Java, aux Straits Settlements.

En second lieu les parties vertes contiennent de la chlorophylle, des composés de la nature des graisses, cires ou résines qui, en raison de leurs propriétés à l'égard des solvants et des réactifs doivent rester en tout ou partie avec la gutta, quel que soit le procédé suivi pour isoler celle-ci.

Il n'est pas prouvé d'ailleurs que la gutta des feuilles, organes de respiration, ait, dans l'ensemble, la même composition que celle qui circule dans les parties épaisses, tronc et branches du végétal. Il y a beaucoup de chances pour que le contraire soit vrai. Je n'ai pu contrôler le fait pour la gutta ; mais je l'ai vérifié pour deux végétaux producteurs de caoutchouc ; il n'a rien que de conforme à ce que nous savons sur les modifications subies par la sève dans les divers organes végétaux ⁽²⁾.

Cependant si la gutta des feuilles est inférieure à la gutta du latex de la même plante, elle obtient cependant d'assez bons prix pour rémunérer l'entreprise, du moins en apparence. En effet, au cours de 16 à 17 francs le kilogramme, prix actuel des belles guttas épurées de Sumatra, la gutta verte ne vaudrait pas moins, au dire des experts, de 12 à 14 francs le kilogramme, suivant qualités. Pourquoi, alors que depuis une dizaine d'années les procédés sont connus, l'extraction en est-elle encore à sa période d'essai ? pourquoi la gutta des feuilles représente-t-elle une si infime proportion de la gutta consommée ? car, d'après quelques renseignements concordants, on n'en aurait pas vendu en France, depuis l'origine, plus de quelques centaines de kilogrammes, 2 000 kilogrammes au plus.

Il m'a été impossible d'obtenir à cet égard des informations précises ⁽³⁾. Une chose est certaine : c'est que ces procédés, en apparence simples et avantageux, ont rencontré dans l'application des difficultés non encore surmontées et que les conditions économiques de l'exploitation sont loin d'être favorables et ne laissent pas une marge de bénéfices suffisants, quoiqu'on ait dit quelquefois le contraire ⁽⁴⁾.

On rencontre de loin en loin, dans les notices consacrées au caoutchouc ou à la gutta, dans les

(1) N° 225507.

(2) Le même fait a été observé pour la *Balata* extraite des feuilles. Le comité colonial de Berlin a reçu des feuilles de l'arbre à *Balata* du Venezuela envoyées par un correspondant de Ciudad Bolívar sur l'Orénoque (Venezuela). Les feuilles ont cédé au chloroforme 10,7 % de leur poids de substance soluble qui, débarrassée par l'alcool de la chlorophylle et d'autres matières extractives solubles dans ce véhicule, a laissé finalement 5,1 % d'un produit peu élastique, sans souplesse et cassant sous une secousse un peu brusque. Si, dit l'India Rubber and Gutta Percha J., auquel nous empruntons cette information, cette substance représente la *Balata*, il faut conclure que le procédé d'extraction en aurait détruit les propriétés spécifiques.

Il est beaucoup plus probable, comme je le suppose pour la gutta et comme je l'ai constaté pour des végétaux caoutchoutifères que la substance est d'avance altérée dans la feuille.

(3) Il y aurait en France deux Sociétés qui s'occupent de l'extraction de la gutta des feuilles, l'une, Société des Guttas de Malaisie, dont le siège est à Checy (Loiret). L'autre aurait son usine d'essai à Gravelle Sainte-Honorine, près du Havre.

(4) Voir *Mercurie Scientifique*, février 1901, p. 24.

publications coloniales des indications qui font entrevoir ces difficultés. D'après R. Schlechter, chargé d'une mission d'études par le comité colonial allemand, qui a visité très en détail les régions productrices de gutta (1) on estime à Singapoor qu'il faut environ 60 kilogrammes de feuilles fraîches du *Dichopsis Gutta* pour produire un kilogramme de gutta. Or, cet arbre ne se rencontre plus qu'en échantillons isolés et très rares dans les parties les plus épaisses des forêts de l'archipel malais. Il est, dans l'état actuel, fort difficile, on peut même dire impossible de réunir en un point des quantités de feuilles suffisantes pour alimenter une industrie de quelque importance. D'autre part, les récolteurs indigènes ne se décident à les apporter sur les marchés que par l'appât d'une prime assez forte ; le prix de l'unité gutta ressort déjà, dans la matière première, à un chiffre trop élevé.

On ne peut attendre de modification à cet état de choses qu'au jour où la feuille pourra être fournie par la culture réglée des plantes à gutta et où les plantations en rapport offriront une certaine étendue.

Or, il n'existe encore nulle part de plantations importantes. On n'en est qu'aux essais. Il n'est pas encore démontré même que la culture de l'arbre à gutta, pour l'exploitation de son latex, puisse être rémunératrice. Les faibles rendements obtenus à Buitenzorg, moins de 300 grammes par an pour des arbres de 20 à 25 ans, ne sont guère encourageants et les colons attendent pour planter que l'extraction de la gutta des feuilles ait fait ses preuves (2). C'est on le voit, un cercle vicieux et, dans ces conditions, on ne peut espérer voir avant longtemps la gutta des feuilles fournir un appoint sérieux à l'industrie (3).

II. — CAOUTCHOUC

Nous avons vu que dès 1897, un brevet d'Arnaud et Houséal (n° 233982) étend à l'extraction du caoutchouc les procédés proposés pour l'extraction de la gutta. L'extension, quoique purement théorique sans doute et précédant toute expérience, était nécessaire. Entre la gutta et le caoutchouc existent des liens de parenté évidents. Ces substances proviennent l'une et l'autre d'arbres des tropiques d'où s'écoule, par incisions, un latex dont la coagulation spontanée ou provoquée fournit le caoutchouc ou la gutta. Tout procédé applicable à l'extraction de celle-ci conviendra donc pour celui-là.

Nous connaissons aujourd'hui le peu de succès des procédés d'extraction de la gutta. En est-il autrement du caoutchouc ? Il serait plus exact — puisqu'en fait on n'a pas encore, à l'heure actuelle, vu la moindre quantité de caoutchouc d'extraction sur les marchés (4) — de se poser la question : peut-il en être autrement pour le caoutchouc ?

NOUVEAUX PROCÉDÉS BREVETÉS

Avant d'aborder le fond de la question, nous allons compléter l'énumération des procédés imaginés pour séparer le caoutchouc ou la gutta de leur enveloppe ligneuse, pour isoler des feuilles, écorces, brindilles, fruits, bourgeons, racines, la gomme qu'ils contiennent et que le procédé primitif de l'incision ne permet pas de recueillir.

C'est à la destruction de la cellulose ou à son élimination par le concours d'agents chimiques et de moyens mécaniques que les brevets les plus récents s'attachent de préférence à l'extraction par solvants.

Nous avons publié en son temps une note détaillée sur le procédé de Deiss (5). J'en rappelle la substance : après avoir, par un moyen mécanique convenable, brisé plus ou moins les écorces qui renferment environ 5 % de leur poids de caoutchouc, on traite ces écorces par l'acide sulfurique à 50° B^é environ, susceptible de décomposer la partie ligneuse sans attaquer ou altérer le caoutchouc. Après cinq ou six jours de contact on sort les écorces du bain sulfurique et après les avoir égouttées et rincées, on les passe entre les cylindres d'un laminoir sur lesquels tombe un jet continu d'eau chaude qui dilue le résidu ligneux désagrégé et en forme une boue qui est entraînée par l'eau. Le caoutchouc, au contraire, se réunit et s'agglomère sous la pression des cylindres, et, après quelques passages successifs au laminoir se trouve formé en plaques de caoutchouc pur.

(1) *Tropenpflanzer*, 1901, p. 212. — (2) R. SCHLECHTER. — *Loc. cit.*

(3) De récents essais paraissent avoir donné des résultats plus encourageants. Une plantation déjà ancienne à Tjipetir (Java) a fourni en 1901, une récolte de gutta assez abondante pour décider le Gouvernement local à entreprendre la culture de 5.000 acres (environ 2 000 hectares) de *Palauquium* sur les indications du Dr Treub, directeur du jardin d'essai de Buitenzorg.

(Ind. Rubb. Janvier 1902, p. 66). Mais jusqu'ici, on en est encore partout à la période des essais et des espérances. Les informations contraires qu'on rencontre quelquefois en particulier, dans les journaux anglais, paraissent surtout destinées à faire baisser un peu le cours des guttas lorsqu'un nouveau câble sous-marin est en projet. — (4) Sous la réserve qu'on verra plus loin.

(5) Georges DEISS. — *Extraction du caoutchouc*, livraison janvier, 1900, p. 15.

Ce procédé ⁽¹⁾ possède un caractère pratique évident ; il est simple, économique en principe et praticable sans grosses difficultés dans n'importe quelle colonie. Nous verrons plus loin à quelles espèces de plantes à caoutchouc il pourrait s'appliquer.

Quelques mois auparavant O. ZURCHER avait breveté un procédé d'extraction du caoutchouc notamment des plantes de la famille des musacées ⁽²⁾. L'auteur expose qu'à un certain degré de maturité, l'écorce qui entoure la pulpe de la banane ainsi que les feuilles qui enveloppent le régime tout entier secrètent un suc laiteux que l'on peut extraire par turbinage et d'où il se sépare par le repos une crème qui se solidifie en un caoutchouc possédant les mêmes propriétés physiques et chimiques que le caoutchouc provenant des autres plantes ^(?)

BREVETS BAPST ET HAMET

Les premiers brevets de cette société, br. français n° 290430 en date du 30 juin 1899 et 294799 du 29 novembre 1899 visent plus particulièrement le traitement des latex extraits par incision pour en isoler un caoutchouc plus pur que celui produit par coagulation spontanée ou par les coagulants usités ⁽³⁾. Mais un brevet plus récent des mêmes n° 296512 du 25 janvier 1900 ⁽⁴⁾ décrit un procédé de traitement des écorces sèches consistant à faire agir sur celles-ci la soude caustique au 1/10 ou plus étendue, à la température de 130°-140°C., sous 2 kil. 1/2 de pression.

Lorsque la soude a désagrégé les tissus, on fait passer la masse pâteuse sous des cylindres déchiqueteurs du type communément employé à l'épuration du caoutchouc brut.

GODEFROY LEBBEUF, WEHRY, et ARNAUD VERNEUIL ⁽⁵⁾ n'emploient aucun réactif et arrivent pour certaines écorces à séparer par des moyens purement mécaniques les parties ligneuses d'avec le caoutchouc.

L'écorce est pulvérisée et tamisée. Cette première opération élimine tout de suite 40 à 50 % de poudre fine ne contenant point de caoutchouc. Le résidu est broyé à nouveau avec de l'eau chaude et la pâte est passée au tamis. On aperçoit alors, sur le tamis, des filaments blanchâtres de caoutchouc qu'on agglomère par battage. On achève l'épuration au déchiqueteur.

Pour compléter cette énumération, citons encore le brevet KRUSMANN ⁽⁶⁾ qui extrait d'abord des organes végétaux la chlorophylle, les graisses et autres impuretés, au moyen d'acétone, alcool, éther acétique, méthylacétique ou mélanges puis reprend le caoutchouc par le toluène, etc. Comme on voit, ce procédé est une réplique de celui que Blanchard et Vivier ont proposé pour la gutta.

Enfin PIAMPOLINI ⁽⁷⁾ arrive au moyen de sulfure de carbone et de chloroforme à extraire du caoutchouc d'arbres de la famille des composées, acacias, qu'on ne connaissait jusqu'ici que comme producteurs de gomme arabique ou autres gommages analogues.

PROCÉDÉ DES NÈGRES GANGUELLAS

J'ai signalé dans mon étude sur le caoutchouc et la gutta à l'exposition de 1900 ⁽⁸⁾ qu'une sorte commerciale de caoutchouc depuis longtemps connue sur le marché, est obtenue par un traitement mécanique des racines de certaines plantes de steppes dans la province de Benguela (Loanda portugais). Le procédé employé par les nègres n'est connu que depuis peu d'années. Comme c'est en somme le seul mode d'extraction différant de l'extraction classique par saignée qui fournisse actuellement une quantité de caoutchouc à l'industrie, il mérite d'être rapporté en détails ⁽⁹⁾.

Les Cafres des régions du Longa, du Quiriri et du Kampuluvé se consacrent presque exclusivement à la récolte et à la préparation du caoutchouc de racines et ne cultivent le sol que pour subvenir à leur propre nourriture. Le point central de production est le Quiriri ; sur ce marché le caoutchouc tient lieu de monnaie.

Les racines aussitôt extraites de terre sont lavées à grande eau pour nettoyer et assouplir l'écorce qui plus tard se détache plus aisément par battage. Elles sont ensuite séchées au soleil et réunies en épais fagots d'environ 2 mètres de hauteur. Ces ballots sont transportés aux villages où ils sont traités. On les débite d'abord en fragments de 30 à 40 centimètres de longueur et recueille les petites lanières de caoutchouc exsudé et coagulé aux extrémités pour en former des boules ou « mangas » spéciales. Les racines sont alors battues sur un bloc avec une sorte de maillet en bois ; la décortication achevée on rejette le bois et continue à battre énergiquement l'écorce jusqu'à ce qu'elle s'agglomère en galettes et que la plus grande partie de son ligneux ait été éliminée. On favorise l'agglutination du caoutchouc en faisant cuire de temps à autres ces galettes

(1) Brevet fr. 285901 du 14 février 1899. — Br. allemand 109457 du 22 avril 1899. — Brevets du *Monit. scient.*, 1901, p. 25. — (2) Br. français n° 279534 du 6 juillet 1898. — Br. du *Monit. scient.*, 1899, pp. 149 et 182. — (3) Brevets du *Monit. scient.*, 1900, p. 125 et 1901, p. 45 ; brevets allemands, 116125 et 116225 ; *ibid.*, p. 164. — (4) *Ibid.*, p. 175. — (5) Brevet français 296147 du 15 janvier 1900 et br. allemand 116914 du 21 janvier 1900. — *Monit. scient.*, brevets 1901, p. 164 et 175. — (6) Br. français n° 2930916 du 5 octobre 1899 ; *Ibid.*, p. 44. — (7) *Ibid.*, p. 176. — (8) *Monit. scient.* avril, 1901, p. 231. — (9) D'après H. BAUM. — *Tropenpflanzer*, octobre 1900, p. 475 480.

dans l'eau bouillante et reprenant ensuite le battage avec de fortes cannes. L'opération rappelle la façon dont on bat le blé chez nous.

D'après un autre témoin cité par Warburg (1), la mise en liberté du caoutchouc des rhizomes est basée sur la destruction des parois cellulaires et des fibres ligneuses par un processus de putréfaction. Avant le battage les fagots sont exposés au soleil pendant 6 jours puis immergés dans l'eau pendant une dizaine de jours.

D'autres Cafres font cuire dans l'eau les écorces détachées avant de les battre ; ils rincent les gâteaux obtenus, les font cuire à nouveau, les rebattent et les rincent encore. Lorsque le caoutchouc est réduit en galettes plates ne contenant plus que 30 à 50 % de matières étrangères, ils le débitent en petits cubes ou en fragments cylindriques de la grosseur du doigt qui ont cours dans le pays à titre d'unité monétaire.

Nous avons bien ici une industrie d'extraction, primitive il est vrai et dont les produits sont de qualité très variable, souvent fort défectueux, mais une industrie qui prospère et est susceptible de perfectionnements. A la différence de l'outillage, ce procédé nègre est basé sur les mêmes moyens mécaniques préconisés par les brevets les plus récents : réduire la partie ligneuse des écorces en poudre fine que l'eau entraîne tandis que le malaxage, le pilonnage, le laminage en présence d'eau chaude agglutinent les filaments de caoutchouc (2).

On a fait en Belgique des essais de nettoyage de caoutchouc de racines ou « caoutchouc d'herbes » au moyen d'une machine à cylindres. Il a été expédié de ce même pays, à destination de Popocabaca (3), une installation mécanique, destinée à la trituration des rhizomes, composée de 6 mortiers avec pilons mus par la vapeur.

Il se pourrait que des produits obtenus par ces moyens aient déjà fait leur apparition sur les marchés bien qu'on n'ait encore à cet égard aucune information positive ; mais l'exemple des nègres Ganguellas permet, semble-t-il, de répondre affirmativement à l'une de nos questions : le caoutchouc peut, dans certains cas, être préparé avec profit par d'autres procédés que le procédé classique de l'extraction du latex par des saignées. Il reste à voir à quels producteurs de caoutchouc ces procédés seraient applicables. Les plantes à caoutchouc sont en effet très nombreuses et bien plus variées que les plantes à gutta ; le choix de l'espèce sur laquelle on opère paraît être de beaucoup la condition la plus importante pour le succès d'une entreprise d'extraction par voie mécanique ou chimique.

En passant en revue les principaux producteurs, on constate que les plus importants, les plus anciennement connus et exploités, l'hévéa, le *castilloa* qui fournissent à eux seuls près de la moitié du caoutchouc consommé, ne se prêtent pas à une extraction de ce genre.

A. Preyer a pu extraire des feuilles fraîches d'un hévéa de 25 ans du caoutchouc paraissant de bonne qualité ; mais la quantité était insignifiante. Van Romburgh a séparé du caoutchouc de l'écorce sèche de l'arbre par trituration d'extraction au sulfure de carbone ; mais ce n'est là qu'une expérience de laboratoire. L'Hévéa est un arbre à écorce mince. En décortiquant un arbre adulte, un hévéa de 20 ans, c'est tout au plus si l'on en tirerait 15 à 20 kilogrammes d'écorce sèche. Et en admettant que celle-ci contienne 10 % de son poids de caoutchouc, c'est 2 kilogrammes au plus de produit que l'on en pourrait obtenir alors que ce même arbre peut en fournir autant chaque année par la saignée. L'absurdité d'une pareille entreprise n'est pas à démontrer. Ce serait tuer la poule pour avoir l'œuf.

Il en est de même du *Castilloa* dont les feuilles ne fournissent point de caoutchouc. Dans son *annual report* pour 1897, J. Hart, directeur du jardin botanique de la Trinité annonçait que des castilloas âgés d'un an contiennent jusqu'à 8 % de caoutchouc calculé sur le poids de la matière sèche et avançait l'idée qu'on pourrait un jour cultiver le castilloa en plein champ pour traiter le produit des coupes annuelles dans de grandes usines installées exprès. Ce n'était là, comme le dit O. Warburg, qu'une vue de l'esprit, dont les praticiens n'ont pas à tenir compte. De fait M. Hart a lui-même reconnu depuis son erreur. Un autre expérimentateur, Parkin, qui a étudié le *Castilloa* au jardin botanique de Ceylan a démontré que les tiges du *Castilloa* même âgé de 3 ou 4 ans ne contiennent qu'un caoutchouc imparfait, poisseux, moins élastique que celui extrait des troncs adultes. Il suppose que c'est là un produit d'élaboration intermédiaire du végétal, une sorte de prototype du caoutchouc, auquel il donne le nom de viscine.

A. Preyer a constaté le même fait pour les feuilles du *Manihot Glaziowii* d'où il n'a pu extraire qu'une matière molle, plastique, se déchirant sous le moindre effort.

(1) Ouvrage cité, p. 212.

(2) D'après J. Vilbouchévitch, les nègres ne se sont pas bornés à extraire par ce procédé le caoutchouc des rhizomes de certains *carpodinus* et *clitandra* semi-désertiques, non volubiles ; récemment ils se sont mis à traiter de même les racines de lianes proprement dites ; mais cette pratique est proscrite par les différents gouvernements comme destructive d'une richesse naturelle, difficile à reconstituer. — (3) Localité située dans le Congo belge sur le Kuango, affluent du Congo, au nord du Loanda portugais.

Perrier de la Bathie ⁽¹⁾ a observé que le *lombiro* de Madagascar (*cryptostegia madagascariensis*) donne de bon caoutchouc lorsqu'il est saigné dans le tronc de sujets vieux tandis que les parties jeunes de la plante et même celle-ci tout entière, lorsqu'elle n'est pas très âgée, ne donnent qu'un produit visqueux, sans valeur.

Durant son récent voyage d'études dans l'Afrique occidentale, le botaniste Schlechter n'a pu extraire du caoutchouc présentable des jeunes pousses d'aucun des arbres ni lianes à caoutchouc qu'il a examinés ⁽²⁾.

On connaît cependant des plantes dont l'écorce, même desséchée, donne, par trituration ou extraction, du caoutchouc de bonne qualité. Ce sont les différentes espèces du genre *Landolphia*, source la plus importante du caoutchouc africain. Ces lianes sont répandues dans tout l'intérieur du continent jusqu'à 25° au nord et au sud de l'équateur, depuis l'Angola et le Sénégal à l'Ouest, jusqu'au Mozambique et à Zanzibar à l'est. Ces mêmes *Landolphia* ont fourni pendant longtemps une grande partie du caoutchouc exporté de Madagascar.

Découpées en tronçons de 20-40 centimètres de longueur, ces lianes ne perdent par excretion du latex qu'une petite fraction du caoutchouc qu'elles contiennent. La plus grande partie reste dans l'écorce en filaments coagulés. C'est avec cette matière première qu'ont opéré les auteurs de quelques-uns des brevets cités plus haut. J'ai eu l'occasion moi-même d'examiner à plusieurs reprises des tronçons rapportés de Madagascar, du Soudan français, du Sénégal et j'y ai trouvé des proportions de caoutchouc pur et sec variant de 5 à 8 % du poids de l'écorce. Celle-ci est, en général, assez épaisse et formait de 35 à 50 % du poids des tronçons examinés.

Le caoutchouc que j'en ai retiré par extraction à la benzine pure, concentration des extraits benzéniques sous pression réduite et précipitation du caoutchouc par l'alcool, était de belle qualité et tout à fait comparable au caoutchouc recueilli sur place lorsqu'on avait sectionné la liane.

C'est sur ces essais plusieurs fois répétés que je base l'opinion que si l'extraction chimique ou mécanique d'organes comme les feuilles, jeunes pousses, brindilles, etc. donne un caoutchouc ou une gutta de qualité inférieure à celle du produit obtenu par incision du tronc, ce n'est pas le procédé ⁽³⁾ qu'il faut en accuser. L'altération préexistait certainement.

Quoi qu'il en soit, nous connaissons au moins une matière première dont on peut extraire, même fort longtemps après la coupe, du caoutchouc de bonne qualité. L'extraction pourrait-elle en être tentée avec profit? Dans l'état actuel des choses cela ne paraît pas possible.

L'aire d'habitat des *Landolphia* est immense; mais les peuplements naturels ont été partout saccagés à proximité des côtes et ce n'est en général qu'à plusieurs journées de marche des ports qu'on commence à rencontrer des lianes fournissant un bon caoutchouc ⁽⁴⁾. Même dans les régions où elle est encore exploitée, la liane est assez disséminée et ce n'est qu'accidentellement qu'on la rencontre en bouquets d'une certaine densité. Ceux-ci affectent quelquefois la forme buissonneuse. Si le caoutchouc, produit riche, payé à l'indigène qui l'apporte dans un port de 300 à 400 francs % kilogrammes supporte aisément les frais de transport de 6-10 et jusqu'à 20 journées et plus de voyage, il n'en est pas de même de l'écorce, produit pauvre et qui, pour rémunérer l'entreprise de traitement devrait être payé tout au plus 15 à 20 francs % kilogrammes. Rappelons d'ailleurs que dès les premiers essais d'exploitation de lianes par écorçage ou déracinage, les gouvernements se sont tous empressés de prendre contre ces procédés déraisonnables des mesures énergiques, comportant de fortes sanctions pénales. Dans l'Afrique orientale allemande, dit Warburg, les ordonnances en ce sens ont eu les meilleurs résultats.

Le gouverneur du Sénégal a pris un arrêté interdisant l'arrachage et l'exportation des lianes.

Ici, comme pour la gutta, il faut donc attendre avant de créer des usines, que les lianes soient cultivées. Encore conviendrait-il que ces cultures soient à proximité d'un centre, d'un port par exemple. Or il y a deux à trois ans tout au plus que le gouvernement du Congo et quelques colons ont entrepris des plantations de lianes de quelque étendue et ce que l'on sait de plus précis sur la croissance des *Landolphia*, c'est que l'épaississement des tiges est excessivement lent. D'après Schlechter, les tiges de *Landolphia* cultivés ayant 2 ans et demi d'âge environ, n'atteignent pas encore 1 centimètre d'épaisseur tout en mesurant quelques-unes 5 mètres de long. Il estime qu'une liane ne saurait être saignée, sans péril pour sa survie, avant sa quinzième année. A quel âge pourrait-elle fournir par écorçage et extraction assez de caoutchouc pour payer les frais de plantation, d'entretien, de récolte, de transport et de traitement? C'est ce que personne ne saurait dire aujourd'hui.

Peut-être les procédés que nous avons exposés pourront-ils acquérir quelque jour un intérêt industriel. Tout porté à croire cependant que ce jour est encore éloigné et que la plupart des brevets dont nous avons parlé seront périmés avant d'avoir pu faire leurs preuves.

(1) Cité par H. JUMELLE. — *Revue gén. de botanique*, 13, p. 39.

(2) J. VILBOUCHEVITCH. — Ouvrage cité, p. 138.

(3) Sauf, bien entendu, le cas où le procédé serait brutal et capable d'abimer le caoutchouc en nature.

(4) Le latex de plusieurs espèces de *Landolphia* ne fournit que des résines. Quelquefois le coagulum frais est élastique; mais au bout de peu de temps il durcit et devient cassant.

RAPPORT DE M. PRUD'HOMME A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des matières textiles à leurs divers états.

INTRODUCTION

Dans les Expositions précédentes, la Classe 78 ou, du moins, celle qui lui correspondait avait à s'occuper exclusivement des industries du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt, au point de vue des procédés employés. Ses attributions étaient délimitées par le libellé même sous lequel elle se présentait : *Procédés chimiques de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêt*.

En 1900, par une heureuse innovation, ses pouvoirs reçurent une très large extension, et, pour la première fois, elle fut appelée à juger les machines et appareils de tous genres qui servent à ces industries et formaient jusqu'alors une classe distincte. Dans ces nouvelles conditions, le domaine de la Classe 78 comprenait les *matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des matières textiles à leurs divers états*.

Avant de décrire les progrès réalisés depuis 1889 dans les diverses industries relevant de la Classe 78, il nous faut revenir sur une question qui avait préoccupé l'honorable rapporteur de l'Exposition universelle de 1889, M. Jules Persoz, et dont le retour aurait dû être prévenu par ses judicieuses observations et ses sages avertissements.

Il s'agit d'un différend entre notre Classe et la classe 80 (fils et tissus de coton) qui émettait, comme par le passé, la prétention d'absorber à son profit tous les imprimeurs sur coton, alors que cette Classe ne doit s'occuper que de la filature et du tissage de ce textile.

Les imprimeurs français, décidés à ne pas exposer plutôt que de le faire dans la Classe 80, provoquèrent une réunion où seraient examinés et débattus leurs intérêts communs. Les conclusions qu'ils adoptèrent furent les suivantes :

- 1° Que, n'étant ni filateurs ni tisseurs, ils n'avaient aucun motif pour exposer dans la Classe 80 ;
- 2° Qu'au contraire, comme teinturiers et imprimeurs, ils se trouvaient parfaitement à leur place dans la Classe 78 ;
- 3° Que le Jury de cette Classe était seul compétent pour les juger ;
- 4° Que la qualité de plusieurs d'entre eux, de membres du Comité d'admission de la Classe 78, indiquait clairement la classe à laquelle ils devaient appartenir.

Ces résolutions furent communiquées à la Classe 80, mais sans amener l'entente ni clore le débat qui dut être porté devant le Jury du Groupe XIII.

Les deux parties y présentèrent et développèrent leurs arguments, sans arriver à s'entendre, et le litige fut soumis en dernier ressort à l'appréciation de M. le Commissaire général, avec l'engagement pris par les deux parties de s'en rapporter à sa décision souveraine.

Les conclusions, fort judicieusement conçues, de M. le Commissaire général furent ainsi formulées :

« Les fabricants de tissus, qui veulent exposer des étoffes teintées et imprimées, pour faire juger l'ensemble des qualités de ces étoffes, ont leur place à la Classe 80, quand même la teinture ou l'impression auraient été faites par d'autres industriels pour le compte de ces fabricants.

« En revanche, les teinturiers ou les imprimeurs désireux de soumettre leur matériel ou leurs procédés à l'appréciation du public ou du Jury prennent place à la Classe 78, soit qu'ils travaillent à façon, soit qu'ils opèrent sur des tissus achetés par eux : ils ont le droit de montrer des spécimens, dont les dimensions permettent de juger des mérites de leur œuvre. »

Cette décision fut communiquée aux imprimeurs français qui, à l'unanimité, optèrent pour la Classe 78, en demandant seulement que les indiennes se trouvassent groupés les uns à côté des autres et ne fussent pas séparés par d'autres industries.

Mais, par suite d'un oubli inconcevable, les imprimeurs étrangers ne sembleraient pas avoir été prévenus, du moins en temps opportun, des droits que leur conférait le verdict de l'administration supérieure.

Au dernier moment, quelques teinturiers et imprimeurs se décidèrent à venir à nous. La grande majorité, par routine, respect exagéré de l'ancien règlement ou crainte de bouleverser les dispositions déjà prises, resta acquise, en dépit du bon sens et de tous les droits, à la Classe 80. De ce fait, le Jury de la Classe 78 perdit une quarantaine d'exposants et, en particulier, presque tous les imprimeurs russes, dont les œuvres étaient si remarquables et à la maîtrise desquels il eût été heureux, en les récompensant dignement, de rendre un juste hommage.

Le nombre des exposants de la Classe 78 se trouva finalement réduit au chiffre de 107, comprenant 69 français, 14 japonais (dont une collectivité), 7 anglais, 5 allemands, 3 belges (dont une collectivité), 3 suisses, 2 autrichiens, 1 hollandais et 1 italien.

En résumé, la question nous semble jugée pour l'avenir et placée au-dessus de toute discussion. Néanmoins, nous croyons devoir faire observer que tout conflit eût été évité si l'administration avait adopté le titre qu'avait proposé M. J. Persoz pendant la période d'organisation de la dernière Exposition, titre qui n'aurait laissé prise à aucune interprétation douteuse, à savoir : *Matériel et produits des industries du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des fils et des tissus*.

Cette rédaction fut refusée, sous prétexte que les manufacturiers de notre Classe ne fabriquent pas les fils et les tissus auxquels ils appliquent une façon, et qu'en conséquence le mot *produits* ne pouvait être légitimement employé pour eux. Or, il suffit de se reporter à la classification générale de l'Exposition universelle de 1900 pour y trouver nombre de classes pour lesquelles l'emploi du mot *produits* ne serait pas plus justifié que pour la nôtre. Nous le rencontrons, par exemple, dans le libellé de la Classe 68 (papiers peints), ainsi que dans celui de la Classe 89 (cuirs et peaux), bien que les fabricants de ces deux classes ne produisent pas les matières premières auxquelles ils font seulement subir des traitements variés.

Les progrès réalisés dans les industries ressortissant à la Classe 78 portent à la fois sur les fils et les tissus, l'application des matières colorantes, le finissage de la marchandise et les machines employées dans les divers traitements.

L'impression du coton, qui n'employait jadis que des tissus à armures simples, a, depuis quelques années, de plus en plus recours aux façonnés Jacquart, même pour des articles courants. L'importante découverte du mercerisage sous tension, qui peut communiquer aux fils et aux tissus de coton l'éclat de la soie, la fabrication de fils brillants ou soies artificielles, en partant de la cellulose, ont apporté de nouveaux éléments dans la confection de tous les tissus. Le coton mercerisé sous tension se marie d'égal à égal à la soie : il se tisse avec la laine ou même avec le coton ordinaire pour donner des effets de contraste recherchés. Appliqué aux tissus qui renferment à la fois du coton et de la laine ou de la soie, le traitement à la soude les transforme en crispés ou bosselés. Des effets de crépons s'obtiennent également sur les étoffes de coton, de laine et de soie, au moyen de réactifs chimiques appropriés à chaque espèce de fibre.

Les matières colorantes artificielles simplifient, chaque jour, les anciennes fabrications. Toutes les nuances sont actuellement représentées dans la classe des colorants, qui se fixent par l'intermédiaire des mordants et sont tout particulièrement solides au froul et à la lumière. Des couleurs, de constitution déterminée, jouissent de la propriété fort importante d'être solides aux alcalis et aux boues alcalines. Les nombreux colorants bisazoïques teignent directement le coton non mordancé et se fixent aussi sur la laine et la soie. Déjà certains représentants de cette Classe témoignent d'une solidité suffisante aux acides et à la lumière, et ce n'est plus une utopie que d'envisager comme prochain le jour où la plus grande partie des teintures se fera pour le coton en colorants directs, doués d'une résistance complète aux agents physiques et chimiques.

Les propriétés des diverses classes de colorants connus permettent de teindre en deux nuances différentes les tissus écrus laine et coton, soie et coton, laine et soie, et même les tissus tout soie, dont un des organes, chaîne ou trame, est préparé avant tissage d'une façon spéciale.

L'indigo artificiel a fait, depuis trois ans, son apparition sur les marchés du monde et créé une concurrence sérieuse au produit naturel. Par un jeu du hasard, l'introduction du rouge d'Andrinople et l'emploi de l'indigo sans restrictions dans tous les pays d'Europe sont deux phénomènes contemporains et remontent au milieu du XVIII^e siècle. En quelques années, à la fin du XIX^e, l'alizarine artificielle a détrôné la garance. Cette simultanéité de dates conduit tout naturellement à se demander si la lutte sera aussi courte entre l'indigo artificiel et l'indigo naturel, sans qu'une réponse catégorique semble devoir s'imposer dès aujourd'hui.

Les industries qui nous occupent prennent de jour en jour un caractère plus précis et plus scientifique. Une véritable pléiade de chimistes concourt par ses recherches et ses découvertes à jeter sur elles le plus grand lustre, et les revues spéciales enregistrent presque quotidiennement de nouveaux procédés où la science ne le cède qu'à l'ingéniosité.

Les machines ont puissamment contribué aux progrès des industries que nous examinons, en favorisant la tendance générale de l'industrie actuelle, qui veut et doit produire d'une façon rapide et continue. C'est ainsi qu'on a imaginé des appareils à teindre les écheveaux, reproduisant mécaniquement les opérations de la teinture à la main, des appareils automatiques pour teindre le coton et la laine en mèches, des cuves où le blanchiment et la teinture des cannettes s'effectuent sous l'action du vide. La fixation des mordants, le vaporisation, les savonnages, toutes les opérations de finissage des pièces se font mécaniquement et d'une matière continue.

Les moteurs électriques ont été appliqués à diverses machines et, en particulier, aux machines à imprimer.

Dans les usines, la main-d'œuvre a été réduite ; mais, par contre, les salaires ont sensiblement augmenté. Les tissus et les drogues ont généralement baissé de prix.

Les institutions pour le développement intellectuel et moral des ouvriers et les institutions de prévoyance se sont développées dans tous les établissements. Elles ont amélioré la situation présente des travailleurs et rendu leur avenir moins précaire.

Tels sont, retracés à grands traits, les progrès les plus saillants que nous ayons à enregistrer.

L'exposition centennale de notre Classe aurait dû, dans la patrie adoptive d'Oberkampf, réunir des documents nombreux et du plus haut intérêt. Nous devons à la vérité d'avouer que, malgré le zèle des organisateurs, elle fut des plus modestes et ne comprenait que quelques planches d'impression et des tissus imprimés à Angers, antérieurs au XIX^e siècle.

Nous avons adopté dans ce rapport le plan suivi par notre savant prédécesseur, M. J. Persoz, pour l'Exposition universelle de 1889 : à tous les points de vue, il eût été impossible d'en trouver un meilleur.

I. — FIBRES TEXTILES

Depuis l'Exposition universelle de 1889, les recherches théoriques sur la cellulose, la découverte de propriétés nouvelles et inattendues de ce corps, des applications industrielles aussi importantes que multiples ont élevé au premier rang celle des fibres textiles qui, jusqu'alors, avait tenu le plus modeste, nous voulons dire le coton.

Ces résultats découlent tous de l'étude plus attentive des phénomènes qui accompagnent l'action de la soude ou de la potasse caustique sur les fibres végétales, si connue sous le nom de *mercerisage*.

Mercerisage. — L'application la plus simple du mercerisage est le crépage des tissus de coton. Ce procédé a eu, il y a quelques années (1895-1898), un regain de vogue. On imprimait directement au rouleau de la soude caustique concentrée. Le plus souvent, le dessin consistait simplement en une bande ou une rayure. Les pièces, sans être séchées et après un parcours suffisamment long pour déterminer l'effet maximum de la soude, arrivaient à une machine à laver, où elles se débarrassaient de l'alcali. Dans chaque bande imprimée, la chaîne et la trame s'étant contractées, les fils de la bande voisine se trouvaient devenus en quelque sorte trop longs pour rester dans le plan et, en se soulevant, donnaient lieu, par leur saillie, à un effet de bosselage ou de crépage.

On arrive au même résultat en imprimant une réserve à la gomme et en passant ensuite les pièces en soude caustique à 30° B^e.

Des effets colorés s'obtiennent en imprimant des matières colorantes directes, épaissies à l'eau de gomme ou à la gélatine, et en vaporisant avant de passer en soude caustique.

Nous rappellerons aussi l'article des tissus mixtes, coton et laine ou coton et soie, *bosselés*, dont la fabrication est basée sur l'action rapide et à basse température des alcalis caustiques concentrés. Ceux-ci ne contractent pas les fibres animales, mais les attaquent et les dissolvent, si le contact est trop prolongé et la température de la lessive un peu élevée.

Actuellement, les installations bien comprises renferment une grande cuve en tôle, où la soude caustique peut être refroidie, au moyen d'un appareil réfrigérant, machine à ammoniacque par exemple, jusqu'à — 20°. Il suffit, pour opérer dans de bonnes conditions, avec les tissus mixtes de laine ou de soie, d'employer la lessive marquant de 25 à 30° B^e, entre — 5 et 0° C.

L'appareil est disposé de la manière suivante : un bac contenant la soude, où les pièces séjournent 5 minutes au plus, et à la sortie duquel se trouve un foulard pour les exprimer ; elles tombent ensuite dans un deuxième bac, où elles sont lavées d'abord à l'eau, puis à l'acide sulfurique étendu et, en dernier lieu, à l'eau courante.

Nous avons vu pratiquer ce genre de fabrication dans les ateliers de MM. HANNART, frères, à Roubaix. Ce sont eux, du reste, qui ont eu les premiers l'idée de ce traitement pour tissus mixtes, auquel ils donnèrent le nom de *traitement crispé par retrait du coton*. Les tissus laine et coton qu'ils présentaient en double teinte uniforme ou en nuances opposées, ainsi que leur tissu coton et soie crispé, peau de soie, doué d'un chatoyement incomparable, constituaient de remarquables spécimens de cet intéressant article.

M. P. DOSNE a obtenu sur tissus de coton un effet simultané de moire et de gaufrage de la manière suivante : on imprime des rayures égales et parallèles, séparées par des intervalles blancs de même largeur ; puis on surimprime, au moyen d'une rayure gravée en spirale, une couleur à la gomme, qui peut aussi renfermer un colorant direct, et l'on passe finalement en soude caustique. La combinaison du crépage produit par la soude et des superpositions variées qui affectent les rayures colorées détermine l'effet combiné de moire et de gaufrage. Cet article est fabriqué par la maison KEITTINGER (F.) et fils.

Mercerisage sous tension. — L'intérêt de ces ingénieuses applications est de loin distancé par celui du mercerisage sous tension, qui amène le coton à présenter le brillant et l'éclat de la soie.

Avant d'aborder cette question, nous rappellerons brièvement les propriétés physiques et chimiques du coton ordinaire et du coton mercerisé.

La fibre du coton non mercerisé ressemble à un ruban contourné en spirale, à bords épais. Elle est traversée dans toute sa longueur par un canal aplati. Par le mercerisage, la fibre s'arrondit et gagne en épaisseur, aux dépens du canal central qui a presque totalement disparu. Elle prend de la transparence et en même temps un certain brillant.

L'action de la soude concentrée transforme la cellulose, $C^{12}H^{20}O^{10}$, en alcali-cellulose, $C^{12}H^{20}O^{10}$. 2NaOH. Les lavages à l'eau enlèvent la soude, mais déterminent la fixation d'une molécule d'eau sur la cellulose mercerisée qui sera représentée par la formule $C^{12}H^{20}O^{10}$. H²O.

Mercer avait, dès l'origine, constaté une contraction des fils de 20 à 25 % et un accroissement de résistance à la rupture variant de 50 à 68 %.

Le coton mercerisé acquiert aussi une affinité supérieure pour les colorants et se teint en nuances beaucoup plus foncées que le coton ordinaire. C'est même cette propriété qui fut la cause fortuite et occasionnelle du mercerisage sous tension.

L'histoire de cette découverte est assez curieuse et mérite d'être relatée avec quelques détails. Deux teinturiers de Crefeld, MM. Thomas et Prévost, ayant à teindre des tissus coton et soie, et désirant le coton plus foncé que la soie, eurent dans ce but recours au mercerisage. Mais il s'agissait en même temps, pour eux, d'empêcher la contraction du coton et la déformation du tissu. C'est ainsi que naquit l'idée de le tendre pendant l'opération du mercerisage.

Le premier brevet relatif à ce sujet est un brevet allemand du 4 mars 1896 : il ne fait pas mention de l'aspect soyeux que prend le coton mercerisé sous tension. Il n'est question, pour la première fois, de cette importante propriété que dans le brevet français du 11 septembre 1896, qui porte pour titre *Procédé permettant de donner au coton l'aspect de la soie*.

Le brevet demandé en Angleterre fut l'objet d'un refus, basé sur ce que deux brevets y avaient été pris antérieurement sur le même sujet, par M. Lowe, à la date du 17 décembre 1889 et du 21 mars 1890. Dans le premier, Lowe ne parle nullement de s'opposer au rétrécissement de la fibre : on en peut conclure qu'il mercerise sans tension. Dans le second, il spécifie l'emploi de la tension pour empêcher ce rétrécissement. Mais il semble que l'aspect soyeux que prend la fibre dans ces conditions lui ait échappé. Il constate bien, il est vrai, une modification d'aspect (*a glossy appearance*) de la fibre. Mais ces mêmes termes se retrouvent identiques dans les deux brevets. Lowe ne paraît donc pas avoir vu de différence

entre le brillant plus ou moins accentué que donne au coton le simple mercerisage, et l'aspect soyeux que prend la fibre par le mercerisage sous tension. Peut-être n'opérait-il pas avec des cotons d'Egypte, longues soies, seuls susceptibles d'acquiescer nettement le brillant de la soie, ce qui expliquerait sa méprise.

Quoi qu'il en soit, il semble qu'en toute équité Lowe doit être considéré comme l'auteur de l'idée nouvelle qui consistait à s'opposer au retrait du coton, mais que, par contre, le mérite d'avoir constaté le changement d'aspect de la fibre et d'avoir donné industriellement au coton le brillant de la soie, revient sans conteste à MM. Thomas et Prévost.

Les propriétés physiques du coton mercerisé sous tension sont intermédiaires entre celles du coton ordinaire et du coton simplement mercerisé sans tension. Tandis que celui-ci présente, par exemple, une résistance à la rupture d'environ 68 % plus grande que le coton ordinaire, pour le coton mercerisé sous tension l'accroissement n'est plus que de 35 %. Ces résultats sont parfaitement compréhensibles, puisque, par la tension qu'on a opérée sur la fibre, l'effort de traction est passé à l'état permanent.

L'élasticité du coton mercerisé à la méthode ordinaire est aussi bien supérieure à celle du coton mercerisé avec tension.

Dans une dissolution d'un colorant direct, le coton mercerisé se teint plus à fond que le coton ordinaire et que le coton mercerisé avec tension, bien que ce dernier devienne plus foncé que le coton ordinaire.

Au microscope, le coton mercerisé avec tension paraît plus transparent que le coton mercerisé sans tension. La fibre est plus ronde et d'un diamètre plus petit. Ce résultat proviendrait de ce que la membrane cuticulaire, à surface plus ou moins rugueuse, qui entoure le fil du coton, serait dissoute en partie par la soude. La plus grande partie se séparerait mécaniquement par suite de l'étirage et du gonflement de la fibre. Celle-ci s'est, en quelque sorte, régularisée, et l'on conçoit que les phénomènes de réflexion de la lumière sur une surface devenue plus unie soient plus complets et partant plus brillants.

Le mercerisage sous tension s'applique aux écheveaux ou aux tissus. On emploie une solution de soude caustique marquant de 15° à 32° Bé, suffisamment refroidie. Les écheveaux sont suspendus sur deux guindres qu'on peut éloigner l'un de l'autre au moyen d'une vis sans fin, pour tendre fortement les fils; puis on introduit le tout dans la soude caustique. Quand la transformation est achevée, ce qu'on reconnaît à l'aspect parcheminé de la fibre, on lave à l'eau en maintenant la tension, jusqu'à disparition de la soude, puis on passe dans un acide faible.

Pour les pièces, on se sert de rames à dispositions spéciales.

Dans la Classe 78 se trouvaient exposées les machines H. DAVID à merceriser les écheveaux et les tissus, construites par M. F. DEHAÏRE. Le principe d'après lequel elles sont établies est d'effectuer la pénétration complète du fil ou du tissu par la solution de soude caustique au moyen d'un appareil de suction par le vide.

La machine pour les écheveaux comprend quatre paires de chevilles, dont les inférieures sont perforées et montées sur un axe creux portant à sa partie inférieure une fente longitudinale qui communique, au fur et à mesure de la rotation, avec les perforations de la cheville inférieure. Cet axe est mis en rapport avec un aspirateur à vide. Le bain de soude caustique, amené en contact avec l'écheveau, soit par immersion dans le bassin inférieur, soit par distribution sur une des faces de la nappe de fils, est aspiré énergiquement à travers celle-ci, dans la partie correspondant à la fente de l'axe inférieur. Par suite de la rotation de l'écheveau, ses différentes parties passent successivement devant les points d'aspiration et se trouvent rapidement pénétrées par la solution de soude.

Une fois l'aspect parcheminé de la fibre obtenu, on supprime la soude, et l'aspiration qui se continue opère déjà un essorage partiel.

Pour la rame merceriseuse, les éléments principaux de l'appareil consistent en dispositifs d'imprégnation et de suction par le vide qui opèrent la pénétration complète des tissus par la solution de soude caustique et son lavage parfait. Il importe aussi de signaler la canalisation qui permet de récupérer la soude et de la faire rentrer dans la circulation.

Un des avantages du système H. David, au point de vue mécanique, résiderait dans le fait que la pièce à merceriser est tendue avant que la soude n'ait agi sur elle, tandis que dans les autres systèmes le tissu est passé en soude avant d'entrer dans la rame.

M. H. David a constaté en effet, par des essais dynamométriques, qu'un écheveau tendu et imprégné de soude caustique nécessite un effort quatre fois moindre qu'un écheveau mercerisé sans tension et amené ensuite, par extension, à la même longueur que le premier.

D'après une autre observation intéressante de M. H. David, un tissu mercerisé sous tension gagne sensiblement, au point de vue du brillant acquis par la fibre, lorsqu'on le détend pour le retendre ensuite, avant le lavage, à ses dimensions primitives.

Pour ramener la fibre à la longueur qu'elle avait avant la détente, il faut un développement de force supérieur de 60 % à celle qu'avait nécessité la première phase du mercerisage sous tension précédant la détente. Sur la machine à écheveaux on obtient la détente en abaissant le guindre supérieur. Pour la rame, on détruit sur une certaine longueur le parallélisme des chemins.

Nous avons vu cette rame fonctionner dans les ateliers de MM. H. David et Cie, à Arcueil, ainsi que dans ceux de la BLANCHISSERIE ET TEINTURERIE DE THAON.

La découverte de MM. Thomas et Prévost a donné carrière à l'ingéniosité des inventeurs et fait éclore une quantité de brevets extraordinaire. Nous n'en citerons que quelques-uns qui nous paraissent intéressants.

Le procédé de MM. Kleinewefers Soehne, pour le mercerisage sous tension des écheveaux, consiste à les placer sur des tiges verticales qui reposent sur le fond d'uneessoreuse. Ces tiges sont mobiles, parallèlement à elles-mêmes, dans un plan vertical, et produisent la tension en se déplaçant sous l'action de la force centrifuge vers la circonférence.

Le procédé Bernhard consiste à enrouler les tissus avec tension, immédiatement après le passage en soude, autour d'un rouleau au-dessus duquel se trouve placé un second rouleau métallique qui exerce une forte pression sur les pièces pendant l'enroulage. Le rouleau inférieur, qui porte le tissu, est perforé de manière qu'on puisse effectuer le lavage sur le rouleau même.

MM. Thomas et Prévost indiquaient, presque à la même époque, qu'on augmente le lustre permanent, obtenu en mercerisant le coton sous tension, lorsqu'on le soumet à une forte pression avant le séchage.

La maison Dollfus-Mieg et Cie fait reprendre aux fils de coton mercerisés sans tension et séchés leur longueur primitive, en les mouillant avec de l'eau, de la vapeur d'eau ou des agents volatils comme l'éther, l'alcool, etc., avant de les étirer dans des appareils spéciaux.

On peut obtenir des effets de *damassés* sur tissus en imprimant des réserves capables de neutraliser l'action de la soude, comme l'albumine et la caséine, passant en soude caustique, puis directement sur une rame donnant à la pièce la tension désirable. Le dessin imprimé en réserve sera mat, tandis que le reste du tissu aura pris l'aspect brillant.

Le lustre obtenu par le mercerisage sous tension est permanent et n'est pas détruit par les lavages. C'est ce qui constitue sa supériorité sur celui qu'on obtient au moyen du calandrage, même effectué dans des conditions spéciales. Dans ces dernières années, on est arrivé à de magnifiques résultats en se servant de rouleaux ou de plaques en métal qui avaient reçu, par la galvanoplastie, l'empreinte d'un tissu allas en soie très serré. Un perfectionnement à ce procédé consiste à substituer à l'impression galvanoplastique une gravure en hachures, de 5 à 20 au millimètre carré, qui, se coupant sous certains angles, donnent naissance à de nombreuses facettes situées dans des plans différents.

Le tissu est écrasé au moyen d'un rouleau ou d'une plaque ainsi préparés, chauffés à une température élevée, et sous une pression de 30 à 50 kilogrammes par centimètre carré.

Ce traitement est même appliqué au coton préalablement mercerisé et lui donne un lustre si éclatant qu'on arrive à le confondre avec la soie véritable.

Emplois du coton similisé. — Le coton mercerisé sous tension est désigné plus simplement sous le nom de *coton similisé* ou de *simili-soie*. Ses emplois sont assez nombreux et le deviennent davantage chaque jour.

Pendant les deux dernières saisons d'été 1899 et 1900, la fabrication des tissus de Picardie en a consommé des quantités considérables pour faire des toiles, des piqués et des articles à carreaux et à damiers, d'un aspect soyeux très joli et d'un très bon usage, bien que le tissu se casse un peu et se fripe au porter.

Comme concurrence à la soie d'Alger, la broderie emploie aussi beaucoup de coton similisé, teint en couleurs diamines telles quelles ou diazotées et copulées. Les noirs obtenus par ce dernier procédé sont magnifiques sur simili-soie.

L'ameublement a remplacé, dans certains tissus, la schappe par le coton similisé. La bonneterie l'emploie moins aisément, car la fibre, devenue un peu dure, offre de la résistance aux aiguilles.

Jute mercerisé. — Le jute, soumis au mercerisage, se transforme en une fibre à l'aspect lainé connue sous le nom de *jute lanifié* et employée en grande quantité dans le nord de la France. Le traitement est le même pour le jute que pour le coton. Comme ce dernier, le jute subit, sous l'action de la soude caustique, un retrait de 20 % environ, et son affinité pour les matières colorantes est également exaltée.

Crépage de la laine. — Le crépage de la laine s'obtient industriellement par l'emploi de substances diverses, acides, sels acides, réducteurs, etc., combiné avec le vaporisage.

Nous citerons principalement les acides citrique et tartrique, les chlorures de zinc et de calcium, les bisulfites, le chlorure stanneux et, enfin, la résorcine. Toutes ces substances demandent à être employées en solutions concentrées, et le tissu subit toujours une altération si le vaporisage est trop prolongé ou la pression de la vapeur trop forte.

L'action des sulfocyanates indiquée par M. E. Sieffert, tout en étant très énergique, attaque le moins l'étoffe. La couleur adoptée renferme 1500 grammes de sulfocyanure de calcium pour 1 litre d'adragante. On imprime des bandes avec cette couleur et, après séchage, on vaporise 5 minutes avec de la vapeur bien sèche, dans un appareil continu de construction spéciale. Les pièces, soutenues très légèrement par un treillis de ficelles, y parcourent une série de trajets horizontaux et reçoivent bien également l'action de la vapeur. Ces conditions sont nécessaires ; car, bien que le crépage sur la laine obtenu par ce procédé soit très résistant au lavage et à la traction, la laine, en se contractant, ne peut supporter qu'une très faible résistance et, si la pièce est suspendue verticalement, son propre poids, à partir d'une certaine longueur, suffit à annihiler le rétrécissement.

Eclat soyeux sur laine. — Depuis quelques années on trouve, dans le commerce, une laine à éclat soyeux, fréquemment employée dans la fabrication des velours et autres articles spéciaux.

La laine acquiert ce brillant par un traitement au chlorure de chaux et aux acides, mais elle conserve toujours, après le chlorage, une teinte jaune plus ou moins prononcée qu'on peut, il est vrai, éliminer par l'action des réducteurs énergiques : acide sulfureux ou chlorure d'étain et acide chlorhydrique.

M. J.-G. Koethe a proposé de remplacer le chlore par une solution de brome, à raison de 5 à 7 % du poids de la laine, employée à la température de 30 à 35°. Le brome présente l'avantage de ne pas jaunir les tissus, mais ne donne pas des résultats aussi accentués que le chlore.

Enfin, la maison Meister, Lucius et Bruning a breveté l'emploi du chlore gazeux sur la laine maintenue à l'état humide. L'opération se fait dans un récipient doublé de plomb et dure une demi-heure. Le tissu ne jaunit pas, dans ces conditions, comme avec le chlorure de chaux acidulé ; il acquiert un éclat soyeux, a plus d'affinité pour les colorants et ne se rétrécit plus au foulon.

Quel que soit le procédé employé, on termine le traitement par un passage en savon et en acide, pour communiquer à la laine chlorée ou bromée le toucher caractéristique qu'on appelle le *craquant* de la soie.

Crépage de la soie. — Les acides concentrés agissent, comme les alcalis caustiques, sur le coton, en produisant un retrait de la fibre. MM. Thomas et Prévost indiquaient, dans un brevet, l'emploi des acides d'une densité de 45°,5 à 55°,5 B^e, combiné avec la tension, pour donner au coton l'éclat de la soie. Le procédé est peu pratique et nécessite une manutention rapide et des lavages très soignés.

Il n'était pas, du reste, sans précédents. En 1846, déjà Poumarède et Figuié obtenaient le papier-parchemin en plongeant, pendant une demi-minute, du papier de cellulose pure dans de l'acide sulfurique à 60° B^e. Après ce passage, il faut laver à l'eau froide, puis à l'ammoniaque étendue, et enfin à l'eau. Le parchemin végétal a l'aspect, la couleur et la translucidité du parchemin animal.

Sous l'influence des acides concentrés, la soie subit un retrait de 30 à 50 %.

En immergeant dans l'acide des tissus de soie unis, on obtient simplement un tissu plus serré, moins brillant que le tissu primitif et rappelant le crêpe de Chine. Mais si, avant le passage en acide, on imprime au préalable une réserve grasse, les parties seules de l'étoffe qui n'ont pas été réservées subissent l'action de l'acide. Lorsque la réserve a été éliminée par un lavage à la benzine, on obtient un tissu avec des parties serrées et d'autres lâches qui bossellent. En teignant ces deux parties bien distinctes et réservées à tour de rôle, au moyen de deux colorants différents, on arrive à de véritables façonnés à deux tons.

Ce procédé est utilisé concurremment par MM. GILLET et fils, et MM. C. GARNIER et Cie, de Lyon, par suite d'une entente entre ces deux maisons.

MM. C. Garnier et Cie ont réussi à obtenir des crépons tout soie, par cette même méthode, en mélangant du tussah à la soie ordinaire. Cette dernière seule subissant l'action des acides, se contracte et entraîne le tussah resté indemne, qui boucle ou crêpe, comme le fait la soie dans les tissus mixtes coton et soie qu'on a mercerisés.

Épauillage chimique. — La question de l'épauillage chimique des laines a sa place toute marquée dans l'étude des fibres textiles, puisqu'elle a pour base la différence d'action des acides sur les matières végétales et animales.

Cette industrie était spécialement représentée dans la Classe 78 par la COLLECTIVITÉ DES LAVEURS ET CARBONISSEURS DE L'ARRONDISSEMENT DE VERVIERS (Belgique), qui comprend onze maisons, donne du travail à plus de 2 500 ouvriers et traite annuellement 40 millions de kilogrammes de laine.

L'industrie du lavage des laines, dans l'arrondissement de Verviers, remonte à l'année 1858. Quelques années plus tard, en 1862, Eugène Mélen invente la machine à laver, à traitement progressif et continu, qu'on appelle *Léviathan*. Grâce à cet appareil, utilisé encore aujourd'hui dans toutes les industries de la laine, et à la distribution d'eau de la Gileppe connue pour sa pureté exceptionnelle, Verviers devient le centre d'un commerce très important de laine d'outre-mer avec les pays voisins et même avec toute l'Europe.

Les manipulations que subissent les laines de toutes provenances sont :

- 1° Le classement des différentes qualités ;
- 2° Le dépotassage ;
- 3° Le dégraissage ;
- 4° Le séchage ;
- 5° L'échardonnage mécanique ;
- 6° L'épauillage chimique ou le carbonisage.

Le dépotassage consiste en un trempage de la laine dans l'eau froide, qui dure, au maximum, 15 à 20 minutes. L'eau, déjà chargée de potasse, passe sur une ou plusieurs couches de laine, de manière à fournir une liqueur qui titre au moins 1,100 au densimètre. On la concentre dans des appareils spéciaux, et le produit sirupeux est calciné dans des fours.

Le dégraissage de la laine se fait vers 50°, au sel de soude ou bien au savon de potasse ou de soude, au moyen de la machine *Léviathan*. Celle-ci se compose de quatre bacs d'une capacité de 8 mètres cubes environ et d'une rinceuse de mêmes dimensions. La laine est transportée automatiquement d'un bac à l'autre par des fourches et passe, au sortir de chaque bac, sous des presses assez puissantes. Puis elle est rincée à grande eau, pendant 15 minutes environ, et essorée avant le séchage.

Cette opération s'effectue au moyen de tabliers fixes, ou de tabliers sans fin mobiles, sur lesquels la laine essorée est étalée en couches. A travers les premiers on chasse de l'air chauffé à 40° environ. Les seconds se meuvent dans une sorte de tunnel, au travers duquel on fait circuler, au moyen d'une hélice, un courant d'air chaud.

L'échardonnage se fait par le passage de la laine séchée dans une machine, dite *échardonneuse*, dont les organes principaux sont un tambour peigneur et un ou plusieurs volants dépouilleurs, qui tournent en sens inverse du peigneur. On n'échardonne mécaniquement que les laines contenant peu de matières végétales.

On conditionne ensuite la laine au taux normal de 17 %, par un étendage à l'air, et on la met en balles carrées et pressées de 130 kilogrammes, sous un volume de 1 demi-mètre cube.

C'est de 1867 que datent, à Verviers, les premières applications de l'épauillage chimique, destiné à permettre l'utilisation des laines très chardonneuses et de tous les sous-produits de l'échardonnage, du cardage et du peignage (déchets, blouses, ploquettes, etc.)

Les opérations de l'épauillage chimique ou du carbonisage comprennent :

- 1° L'acidage ou trempage de la matière dans de l'eau additionnée de 4 à 5 % d'acide sulfurique à 60° ; onessore au moyen d'uneessoreuse doublée de plomb ;
- 2° Le carbonisage, qui s'obtient en soumettant la laine imprégnée d'acide à une température de 80°, soit un tablier fixe, soit un tablier mobile ;
- 3° Le broyage et le battage, qui se font au moyen de battoirs-broyeurs, dont les cylindres cannelés écrasent les matières carbonisées, et les réduisent en poussières. Celles-ci, enlevées par les batteurs, sont utilisées en agriculture, comme engrais azotés ;

4° Le désacidage, au moyen d'une série de cinq bacs automatiques, dans le premier desquels circule de l'eau froide; les deux suivants renferment du carbonate de soude, et les deux derniers du savon;
5° Le séchage et l'emballage, qui se font dans les mêmes conditions que pour les matières non carbonisées.

Les produits exposés par la Collectivité de Verviers étaient fort remarquables, tant au point de vue de la blancheur, que de la douceur de toucher des laines.

Nous citerons encore MM. MONPIN et SAINT-REMY, d'Elbeuf, qui épaillent chimiquement les laines, blouses et déchets, et pratiquent aussi, mais de date plus récente, l'épaillage en pièces.

L'épaillage chimique des tissus de laine s'exerce tantôt directement sur la marchandise en écri; tantôt après le dégomme et le dégraissage du tissu, quelquefois même après la teinture.

On emploie généralement de l'acide sulfurique marquant de 5 à 7° B. Pour certains tissus renfermant du coton destiné à disparaître, tels que la grenadine, on mélange dans des proportions déterminées l'acide sulfurique avec l'acide chlorhydrique. Enfin, pour d'autres catégories de tissus, tels que les cardés non dégraissés, on adjoint de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de zinc.

Le passage du tissu en acide peut se faire en boyaux ou au large. Pour l'essorage, on se sert de turbines spéciales garnies de plomb, avec paniers recouverts en caoutchouc. La carbonisation des matières végétales s'effectue dans une chambre à la continue, chauffée soit par des tuyaux à ailettes, soit par des ventilateurs à air chaud.

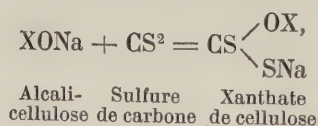
Une autre méthode consiste à faire passer les pièces au large dans un foulard renfermant l'acide. Au sortir de cette machine, elles sont exprimées entre deux rouleaux et vont immédiatement se sécher sur une série de tambours en cuivre étamé, où la vapeur arrive directement, et dont la température varie de 110 à 125°. Ce mode de procéder, que nous avons vu employer dans les ateliers de MM. HANNAT frères, à Roubaix, est à la fois plus rapide et plus économique.

Le broyage se fait tout de suite après le séchage, dans une machine dite *broyeuse*, qui n'est qu'une fondeuse ordinaire, dont les cylindres sont munis de cannelures. Les matières végétales brûlées par l'acide sont rapidement réduites en poussière et éliminées.

La dernière opération est un lavage qui se pratique soit en boyaux, soit au large, à grande eau, quelquefois en y ajoutant un peu de sel de soude.

Viscose. — Les remarquables recherches théoriques sur les fibres végétales, que poursuivent depuis de longues années deux savants anglais, MM. Cross et Bevan, ont été fécondes en applications industrielles. Celles-ci étaient présentées dans les Classes 78, 87 et 88, par le VISCOSÉ SYNDICATE LIMITED, de Londres, au nom de leurs inventeurs, MM. Cross, Bevan et Beadle.

Nous avons vu que la cellulose, traitée par la soude caustique, se transforme en alcali-cellulose. Soumise, à la température ordinaire, à l'action du sulfure de carbone, celle-ci s'unit à ce corps, et la réaction peut être formulée :



par analogie avec l'action du sulfure de carbone sur les alcools, en présence des alcalis.

L'alcali-cellulose se gonfle d'abord, puis passe peu à peu à l'état de masse gélatineuse transparente, soluble dans l'eau. La solution est d'une viscosité remarquable : aussi le nouveau corps a-t-il reçu le nom de *viscose*.

Pratiquement, pour le préparer, on imbibé peu à peu la cellulose (coton défibré, pâte de bois) avec moitié de son poids de soude caustique, convenablement dissoute. L'alcali-cellulose ainsi formée est traitée en vase clos, à la température ordinaire, par une quantité de sulfure de carbone équivalente à 40 % du poids de la cellulose mise en œuvre. La réaction dure de 2 à 3 heures. Le produit en grumeaux qui se forme est complètement soluble dans l'eau; les solutions employées dans la pratique renferment 10 % de cellulose.

La solution de viscose se gélifie spontanément à la température ordinaire, au bout d'un temps moyen de 8 à 10 jours, et la cellulose redevient peu à peu insoluble. La chaleur opère également la décomposition de la viscose, qui a lieu rapidement vers 80 ou 90°.

Nous mentionnerons succinctement quelques applications de la viscose, bien qu'elles n'aient pas un rapport direct avec la Classe 78.

La cellulose régénérée de la solution de viscose se présente sous la forme d'un corps gris ou noirâtre, ressemblant à la corne, se travaillant facilement et capable de prendre un beau poli. On peut incorporer à la solution de viscose non coagulée des substances inertes ou des poudres colorées, et par moulage obtenir une foule d'objets. A tous les produits fabriqués de cette manière, s'applique le nom générique de *Viscoïde*.

La viscose est caractérisée par ses propriétés agglutinantes, et une ténacité extraordinaire, sous la forme de pellicule; aussi, introduite dans les papiers d'emballage et les cartons, leur communique-t-elle cette dernière propriété à un haut degré.

Enfin, la viscose, substance corruptible, peut remplacer avantageusement la colle à la gélatine dans la reliure des livres.

Les applications de la viscose, qui rentrent plus directement dans le cadre de la Classe 78, ont trait à l'impression, à l'apprêt des tissus, et à la production d'une soie artificielle.

La viscose, additionnée de pigments appropriés et surtout de pigments blancs, comme le kaolin, donne en impression des damassés d'une netteté remarquable et relativement permanents. On vaporise

pour décomposer le xanthate de cellulose ; celle-ci, en se libérant de la combinaison, se trouve fixée à la surface de l'étoffe, où elle retient mécaniquement le kaolin.

Au lieu de déposer localement la viscosse sur l'étoffe, on peut imprégner celle-ci tout entière, en la faisant passer par une machine à apprêter. On détermine par la chaleur la décomposition de la viscosse ; il en résulte un bel apprêt permanent, résistant aux opérations du blanchiment, aux savonnages et au calandrage. Il convient tout particulièrement aux tissus de coton ; on conçoit aisément les avantages que présente cet apprêt, cellulose sur cellulose, par rapport aux apprêts à l'amidon ou à la fécule, qu'un lavage à l'eau altère ou fait disparaître complètement.

Les tissus peuvent recevoir une couche mince de viscosse, qu'on fixe par la chaleur ; la pellicule de cellulose qui se dépose est aussi flexible et élastique que l'étoffe elle-même. On peut donc obtenir ainsi des tissus couchés, susceptibles d'être teints et gaufrés, imitant le cuir et possédant le grain du chagrin ou du maroquin ; ils trouvent leur emploi dans la reliure, l'ameublement, etc.

Soies artificielles. — A l'Exposition universelle de 1889, figurait déjà la soie artificielle de M. de Chardonnet. Depuis cette époque, un certain nombre de procédés pour la production de fils brillants imitant la soie ont été appliqués industriellement. Nous examinerons les plus intéressants, en commençant par celui qui emploie la viscosse comme matière première.

D'après les brevets de M. Ch.-A. Stearn, la viscosse provenant des pâtes de bois blanchies du commerce est forcée par des orifices capillaires dans une solution de chlorure ammonique à 20 % environ, et le fil formé est roulé sur une bobine. La majeure partie du xanthate de la cellulose se décompose, et celle-ci se trouve mise en liberté. La décomposition est complétée, avec élimination des produits secondaires, en donnant aux fils des passages dans des bains de sel ammoniac, de carbonate de soude, d'hypochlorite, d'acide chlorhydrique, et des lavages à l'eau.

La soie artificielle, ainsi produite, est désignée sous les noms de *lustra cellulose* ou de *luströse*. Le VISCOSE SYNDICATE LIMITED expose des fils de cellulose pure de 1 millimètre à 1 centième de millimètre de diamètre.

La ténacité de la viscosse filée est très voisine de celle de la soie. Son élasticité est considérable, et l'allongement avant rupture peut atteindre 20 à 30 %. Les fils doués d'un beau brillant supportent les lessivages alcalins, résistent à l'action du chlore et se teignent parfaitement.

La fabrication des soies artificielles, en partant de la cellulose, repose toujours sur l'emploi de solutions de ce corps, faites avec des réactifs appropriés.

Le plus ancien des dissolvants de la cellulose est la liqueur de cuivre ammoniacal, dite *de Schweitzer*. L'idée de filer la dissolution de cellulose dans cette liqueur se trouve déjà dans un brevet de Despeissis, tombé en déchéance dès la première année (1890), par suite du décès de son auteur.

La méthode a été reprise et brevetée par M. Pauly, en 1897. La validité de ces brevets serait certainement des plus discutables, si certains perfectionnements n'avaient été ajoutés depuis au brevet primitif.

La cellulose ordinaire, mise au contact de la liqueur de cuivre ammoniacal, se gonfle, mais ne se dissout qu'au fur et à mesure que le réactif agit sur elle chimiquement, en l'oxydant. L'auteur de ce rapport croit avoir été le premier à signaler (1891) la transformation de la cellulose en oxycellulose dans ces conditions. Si la réaction se fait à la température ordinaire, l'oxydation du coton va trop loin, et la solution devient impropre à la fabrication de fils de bonne qualité ; la réaction doit être faite à basse température.

Cette observation constitue un progrès, mais laisse toujours subsister les difficultés qu'on rencontre pratiquement à dissoudre rapidement la cellulose dans la liqueur de cuivre ammoniacal, et à obtenir des solutions concentrées.

On est arrivé à en triompher, en partant de la cellulose hydratée, qui se prépare facilement, comme on l'a vu, à l'étude de l'alcali-cellulose, en traitant le coton par la soude caustique concentrée. La cellulose sodique est mise directement en réaction avec le cuivre et l'ammoniaque, et la dissolution est presque instantanée.

Il nous sera peut-être permis de rappeler qu'en 1891 déjà, nous avons montré que le mercerisage prédispose le coton à l'action des réactifs, et en particulier à celle de l'eau oxygénée.

Un autre dissolvant de la cellulose est le chlorure de zinc concentré. La dissolution faite avec cet agent sert à fabriquer les filaments des lampes à incandescence. Mais ils manquent complètement de ténacité, parce que la cellulose ordinaire étant peu soluble à froid dans le chlorure de zinc, il faut chauffer pour activer la dissolution ; la cellulose subit très probablement des modifications dans ses propriétés, par suite de ce traitement.

On peut néanmoins arriver à utiliser avec avantage le chlorure de zinc comme dissolvant, en hydratant au préalable la cellulose au moyen de la soude caustique, comme dans le procédé précédent (procédé E. Bronnert).

La température a aussi une grande influence sur la tendance de la solution de cellulose à filer plus ou moins bien, et il convient de la conserver au froid, tout comme celle qu'on prépare avec le cuivre ammoniacal.

Depuis la dernière Exposition universelle, la soie de Chardonnet a reçu la double consécration de l'usage et du temps. Il nous suffira de rappeler que la matière première est le collodion, c'est-à-dire une solution de nitro-cellulose dans l'éther, qu'on passe à la filière, à travers des tubes capillaires en verre de 0,1 à 0,2 millimètre de diamètre. Les fils reçus dans l'eau, réunis à plusieurs et enroulés sur une bobine, présentent après séchage un certain brillant. Mais ils restent raides, d'aspect vitreux, imperméables à l'eau et d'une dangereuse inflammabilité. La dénitrification, qui fut appliquée en 1888, donne naissance à une fibre souple, voisine du coton comme composition, et de la soie par son affinité pour les couleurs basiques. Cette dernière propriété tendrait à la faire considérer comme une oxycellulose.

Mais la dénitrification enlève au fil une partie de sa solidité et de son élasticité, car mouillé il perd les

deux tiers de sa résistance à la rupture. Pourtant son éclat est si vif, si supérieur même à celui de la soie naturelle, qu'il fut vite adopté par la consommation.

Pour être bien unie, la teinture avec la soie Chardonnnet nécessite des soins et des précautions toutes spéciales. Telle que, avec sa nuance blanc crème, cette soie artificielle est d'un emploi considérable en passenterie, pour galons par exemple ; elle a été employée aussi pour les tissus de chasublerie. Son usage pour tissus de robes est très restreint ; encore doit-on la mélanger à la soie naturelle, qui lui sert de soutien. Dans la couture et la bonneterie, elle ne peut, quant à présent du moins, rendre aucun service.

Un procédé tout récent utilise la gélatine, comme matière première, pour la fabrication d'une soie artificielle.

D'après l'inventeur, M. Adam Millar, on emploie une solution de 2 kilogrammes de gélatine dans 1 litre d'eau. Cette solution est versée dans un cylindre à double enveloppe, chauffé à la vapeur ; au moyen de l'air comprimé, on la chasse à travers de petits orifices, dont est percée la partie inférieure du cylindre. Elle s'écoule sous forme de filaments, qu'on reçoit sur une bande sans fin, où ils sèchent en moins d'une minute. La coagulation de la gélatine et son insolubilisation s'obtiennent en exposant les fils à l'action des vapeurs d'aldéhyde formique, à la température ordinaire.

La gélatine étant un composé azoté de la classe des albuminoïdes, la nouvelle fibre se comporterait vraisemblablement, à la façon de la laine ou de la soie, vis-à-vis des matières colorantes.

II. — BLANCHIMENT

Les méthodes générales de blanchiment n'ont pas subi de modifications essentielles depuis la dernière Exposition universelle de Paris.

Blanchiment du coton. — L'ancien procédé de blanchiment du coton est toujours appliqué sur une grande échelle.

Il comprend un lessivage en chaux, suivi d'un acidage, puis des lessives de soude avec ou sans colophane, un chlorage et un acidage final. Toutes ces opérations sont coupées par de forts lavages intermédiaires.

La durée d'ébullition des lessives varie de 12 à 36 heures. Elles se donnent à une demi-atmosphère (basse pression), ou à deux atmosphères (haute pression), suivant les tissus.

La basse pression s'emploie pour les tissus qui ne sont généralement pas apprêtés, mais simplement azurés, et pour lesquels les chefs colorés doivent ressortir intacts.

La haute pression est appliquée aux tissus forts, qui demandent un blanc parfait, et pour lesquels la conservation des chefs colorés n'est pas exigée.

Les appareils à haute pression, qui remontent à 1845, n'ont donné de résultats suivis et absolument satisfaisants, que du jour où ils ont été munis (1861), sur l'indication de M. Oscar Scheurer, d'une pompe destinée à remédier à la circulation défectueuse des lessives, telle qu'on l'obtenait par l'injection de la vapeur dans un tuyau, qui traversait la masse des tissus.

Après la lessive de chaux, on emploie comme acide l'acide chlorhydrique ; après les lessives de soude, indifféremment l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. En Russie, par raison d'économie, on ne se sert généralement que de ce dernier.

La méthode de blanchiment dont nous venons d'esquisser les grandes lignes date de 1837. Il ne nous semble pas déplacé de résumer l'histoire qui en a été faite récemment par M. Albert Scheurer.

Ce qui caractérise ce procédé, par rapport aux procédés antérieurs, c'est l'acidage après la chaux et l'introduction du sel de soude, remplaçant la soude caustique employée jusqu'alors.

Le premier perfectionnement est dû à M. Aug. Scheurer-Rott. Quant au lessivage en carbonate alcalin, immédiatement après le bouillissage en chaux, il doit être attribué à l'Américain Dana.

La théorie du blanchiment au sel de soude est l'œuvre d'Aug. Scheurer-Rott, ainsi que la méthode de 1837, qui en dérive. Elle peut se résumer ainsi : la soude caustique, employée après la lessive de chaux, ne décompose que partiellement les savons insolubles ou sels de chaux des acides gras, dont une partie reste sur le tissu et provoque des taches pendant la teinture. En employant, comme le faisait Dana, un carbonate alcalin, immédiatement après la chaux, il se produit, par double décomposition, un savon de soude ou de potasse soluble et du carbonate de chaux, que fait disparaître un acidage ultérieur. Mais l'action du carbonate alcalin est plus efficace et plus sûre, si l'on décompose par l'acide chlorhydrique le savon calcaire, dont la chaux passe à l'état de sel soluble. Les acides gras, mis en liberté sur le tissu, sont alors saponifiés facilement et en totalité par une lessive de sel de soude.

Le blanchiment à la soude caustique dans l'appareil de Mather et Platt, qui était à ses débuts en 1889, a fait ses preuves et se répand de plus en plus.

Les pièces imbibées de soude caustique sont empilées dans des wagonnets en tôle, dont le fond est percé de trous. Ces wagonnets sont introduits dans une cuve cylindrique à fermeture hermétique. Au moyen d'une pompe, on déverse constamment sur les pièces une lessive caustique, en même temps que la vapeur introduite dans l'appareil y maintient une pression de $\frac{2}{3}$ d'atmosphère.

Les quelques modifications apportées au procédé primitif sont les suivantes : Au lieu de passer les pièces, avant la lessive caustique, dans l'acide sulfurique froid à 2° Baumé, on a trouvé avantageux d'employer de l'acide à $\frac{1}{2}$ degré Baumé, mais à une température de 60°. Le lessivage en chaux, que certaines maisons avaient voulu conserver, semble avoir été complètement abandonné. Le bisulfite de soude qu'on mettait dans la soude servant à imprégner les pièces, avant leur entrée dans le Kier, a été supprimé ; il en est de même de la colophane dans la lessive de circulation, qui se compose simplement de soude caustique à 2° Baumé.

Avec l'appareil Mather et Platt, il est possible, dans les 24 heures, de manutentionner deux parties de 300 pièces de 100 mètres, soit environ 3 300 kilogrammes de tissu.

Système Thies-Herzig. — Le blanchiment à la soude caustique peut être effectué dans des appareils analogues à ceux qu'utilisent les anciens procédés de blanchiment, avec lessives de chaux et sel de soude.

L'appareil Thies-Herzig est construit dans ce but depuis quelques années. Il se compose essentiellement d'une grande cuve verticale à lessive de 3 mètres de diamètre, d'une cuve auxiliaire dont le rôle sera indiqué ultérieurement, et d'un réchauffeur tubulaire, qui évite l'introduction directe de la vapeur dans la lessive, et par suite la dilution de cette dernière.

Il sert en outre, en empruntant le calorique des vieilles lessives, à chauffer l'eau destinée au lavage des pièces.

Nous rappellerons que les réchauffeurs tubulaires ont été imaginés et créés en 1882 dans la maison Scheurer Rott et Cie, à qui le blanchiment doit certainement les plus importants de ses progrès et de ses perfectionnements.

Les pièces, après flambage, sont passées au large dans un bain d'acide sulfurique à 8 grammes par litre d'eau et à 60° centigrades; elles restent entassées en boyaux, pendant une nuit, dans des cuves en bois. On les lave soigneusement, les imprègne au clapot de vieilles lessives de soude, et les empile dans la grande cuve.

Une première cuisson de 3 heures, en vieille lessive, à la pression de 2,5 kil., est donnée avec circulation de la lessive de bas en haut. Pendant la seconde cuisson, la marche de la lessive est, au contraire, de haut en bas: celle-ci se compose de soude caustique fraîche à 5° Baumé. L'opération dure de 5 à 6 heures, sous 2,5 à 3 kilogrammes de pression.

Le but de la cuve auxiliaire est de fonctionner, par un jeu approprié de pompe et de robinets, comme réservoir à vide et de purger complètement le liquide des lessives de l'air, dont l'action, en présence des alcalis, est si funeste pour les tissus, d'après la vieille observation d'Ed. Schwarz.

La deuxième lessive est suivie d'un lavage à l'eau chaude dans la cuve même, d'un chlorage en cuve avec circulation de la liqueur de chlorure de chaux à 0,6° Baumé pendant 4 heures, et enfin d'un passage en acide sulfurique à 6 grammes par litre d'eau.

Avec l'appareil Thies-Herzig, on blanchit une partie de pièces de 7 000 kilogrammes en 24 heures.

Le calcul des drogues conduit à un chiffre à peu près identique pour les différents systèmes de blanchiment, soit pour 100 kilogrammes 1 fr. 80 à 1 fr. 82.

Le blanchiment au large des pièces imprégnées de soude caustique et soumises à l'action de la vapeur, préconisé par H. Kœchlin, semble avoir quelque chance d'être repris dans un avenir prochain, du moins pour les tissus lourds.

Il n'est pas sans intérêt de signaler qu'au commencement du XIX^e siècle, on blanchissait généralement les écheveaux de coton, dans le midi de la France, en les soumettant en chaudière close à l'action de la vapeur, après les avoir imbibés de soude caustique.

D'après un rapport de Chaptal, présenté en 1800 à l'Institut National, ce procédé aurait été importé du Levant, quelque temps après la teinture du rouge d'Andrinople, qu'on place en 1747. A la suite de cette communication, il fut essayé en Angleterre et appliqué avec succès au blanchiment des pièces. Celles-ci, bouillies dans une lessive de soude, étaient introduites dans une chaudière de construction spéciale et enroulées sur un dévidoir; elles se déroulaient mécaniquement pour s'enrouler sur un second dévidoir, qui jouait à son tour le rôle du premier, et recevaient ainsi bien uniformément l'action de la vapeur.

Le principe du blanchiment au large des pièces, traitées par la soude caustique et le vaporisage, peut donc être considéré comme remontant au commencement du XIX^e siècle.

Le blanchiment au large supprimerait tous les inconvénients provenant de la circulation incomplète et irrégulière des lessives, à travers la masse des tissus, qui oblige le blanchisseur à prolonger la durée des opérations au-delà du temps théoriquement nécessaire au blanchiment.

Cette question de la circulation régulière des lessives est donc très importante; aussi les constructeurs s'ingénient-ils à établir des appareils propres à la favoriser.

La maison Mather et Platt a adopté le dispositif suivant. Le tissu est enroulé sur un arbre dont on fait buter une des extrémités contre une cloison perforée, formant la paroi d'une chambre close, où l'on injecte un liquide approprié pour chaque traitement. Ce liquide se fraye un chemin à travers les plis cylindriques du tissu, longitudinalement à l'axe, au lieu de les traverser dans un sens perpendiculaire à cet axe. De cette façon, toutes les parties du tissu, quelle que soit leur distance de l'axe, reçoivent le même traitement. Pour donner au liquide une direction bien parallèle aux génératrices du cylindre, on peut, avant d'enrouler le tissu, fixer à ses extrémités des morceaux de toile imperméable, qui forment une sorte de couverture d'arrêt à l'intérieur et à l'extérieur du rouleau.

MM. Alb. Scheurer et Alb. Brylinski ont cherché à déterminer les conditions de température et de composition de la lessive, qui permettraient de blanchir le coton sans circulation (1898).

De leurs expériences il résulte que: à la température de 140° centigrades, sans circulation, on peut blanchir et dégraisser le coton, avec une lessive composée de 10 kilogrammes de soude caustique sèche et 2,5 kil. de colophane pour 1 mètre cube d'eau (1).

Chlorage électrolytique. — Nous rappellerons que, depuis 1872, sur les indications de M. D. Sifferlen, puis de M. G. Witz, les chlorages se donnent avec des solutions très faibles d'hypochlorite. Cette opération ne sert, du reste, qu'à faire disparaître la teinte que le tissu a prise dans la lessive de soude chargée d'écrû, surtout pendant le refroidissement, et son action doit être, pour le coton, tenue comme secondaire, vis-à-vis du rôle prépondérant des lessives.

Au lieu d'employer, pour le chlorage des tissus, une solution de chlorure de chaux (hypochlorite de

(1) La maison Prochoroff de Moscou avait, dès 1895, installé le blanchiment des tissus de coton par un lessivage en soude caustique, chauffée à 150° dans des appareils spéciaux.

calcium), on a très souvent recours à l'électrolyse des solutions de chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

Ce procédé a été introduit dans l'industrie par M. Hermite. Son appareil électrolyse une solution de chlorure de magnésium.

L'appareil Corbin, que nous avons vu fonctionner dans la BLANCHISSERIE ET TEINTURERIE DE THAON, décompose une solution de sel marin. Le principe sur lequel il repose est celui de l'augmentation de voltage, qu'on obtient quand on introduit entre deux électrodes reliées au circuit, des lames métalliques isolées les unes des autres, et qui forment elles-mêmes des électrodes actives.

Cet appareil fonctionne avec une simple dynamo d'éclairage. De dimensions très petites, il se compose d'une cuve rectangulaire en marbre, dont l'intérieur est divisé en 15 ou 20 cellules par des feuilles de platine, isolées les unes des autres; seules les feuilles extrêmes sont réunies aux pôles de la dynamo, de sorte que le courant passe d'une cellule à l'autre, en traversant l'électrolyte et les parois en platine des cellules.

L'appareil ne renferme guère que 35 litres de liquide, solution de chlorure de sodium à 2° Baumé; la liqueur pénètre dans l'électrolyseur par le bas et en sort par les bords supérieurs, avec une vitesse de 7 000 litres à l'heure. Le courant est de 160 volts et 150 ampères. Au sortir de l'électrolyseur, le liquide renferme à peu près 0,5 gr. de chlore actif par litre.

Après avoir agi sur les tissus entassés dans de grandes cuves, il est pompé dans un réservoir où il est ramené au titre de 2° Baumé par une solution de sel marin, puis passe de nouveau dans l'électrolyseur pour agir sur une autre partie de pièces et ainsi de suite.

Un appareil de cette capacité est suffisant pour le blanchiment de 1 200 pièces de 100 mètres par 24 heures. La consommation journalière est d'à peu près 300 kilogrammes de sel marin, soit 250 grammes par pièce.

La solution ne renfermant que des substances solubles, les tissus, après avoir subi son action, ne sont plus acidés, mais lavés à fond et séchés.

La maison FR. GEBAUER, de Charlottenburg, exposait dans la Classe 78 des électrolyseurs Kellner, à électrodes bipolaires, formées de plaques de verre, entourées de fils de platine-iridium. Les deux électrodes terminales de chaque appareil sont en treillis de fil du même alliage. La solution saline passe de l'électrolyseur dans un serpentín refroidisseur qui se trouve au-dessous, puis est ramenée dans l'électrolyseur par une pompe centrifuge en plomb durci. On maintient ainsi la température de l'électrolyte entre 20 et 25°, de façon à empêcher la formation du chlorate de soude.

Grillage des pièces. — Avant de recevoir le traitement du blanchiment, les pièces subissent le grillage ou flambage qui a pour but d'enlever de la surface du tissu les nœuds et les parties duveteuses ou pelucheuses qui la recouvrent.

Cette opération se fait soit sur des plaques fixes ou des cylindres à rotation, chauffés au rouge, soit au moyen de rampes alimentées par un mélange de gaz et d'air, dont la flamme vient lécher la surface du tissu. La pression du gaz varie de 30 à 80 centimètres d'eau, suivant la nature des tissus.

Nous n'avons à signaler comme nouveautés que la machine à flamber de M. F. Binder. Le flambage y est effectué en forçant, au moyen d'une aspiration, la flamme à traverser les tissus.

On détruit non seulement le duvet qui couvre leur surface, mais encore celui qui entoure les fibres. L'aspiration capte les parties les plus chaudes de la flamme, qui se perdent dans les machines ordinaires. Il en résulte une grande économie de combustible, un accroissement de la vitesse et par conséquent du débit. D'après l'inventeur, l'économie totale serait de 70 à 80 % sur l'ancien procédé.

Cette machine à griller semble s'imposer partout où l'on supprime les usines à gaz, pour faire place à l'éclairage électrique. On se trouve alors dans l'obligation de flamber à l'air carburé (gazoline), qui dégage beaucoup moins de calorique que le gaz distillé du naphte ou de la houille.

L'aspirateur appliqué aux machines existantes dispensera d'augmenter le nombre des rampes, grâce à sa propriété d'utiliser intégralement la flamme.

M. F. DEBÀTRE présentait une machine à griller les tissus, avec rampes Descat-Leleux. Comme dispositions particulières, il faut signaler un système de doubles rouleaux grilleurs, entre lesquels la flamme attaque le tissu, ce qui permet de le dépouiller plus à fond qu'avec l'ancien rouleau grilleur, sur lequel venait darder la flamme.

On jugera de l'importance de certains établissements de blanchiment, par quelques chiffres concernant la blanchisserie et teinturerie de Thaon, si habilement dirigée par M. A. Lederlin.

La production annuelle de cet établissement est de 1 500 000 pièces de 100 mètres, soit 5 000 pièces par jour. Outre le blanc pour la lingerie, l'impression et l'exportation, la maison fait la teinture de doublures pour ameublement, la teinture et le gaufrage d'articles pour reliures et chaussures, l'impression et la teinture de doublures pour tailleurs et couturières.

L'exportation figure dans la production totale pour 1 000 pièces de 100 mètres par jour, dont 5 % de marchandise teinte et 95 % de blanc. Un grand nombre d'articles de doublures et autres genres, qui étaient importés en France par l'Angleterre, ont presque totalement disparu de notre marché et ont été remplacés par des articles fabriqués à Thaon. Certains produits de Thaon commencent même à lutter sur le marché anglais avec les produits anglais similaires.

Nous citerons aussi M. MAX ECORCHEVILLE, à Arcueil, comme représentant de la branche blanchiment, teinture et apprêts des articles coton.

L'établissement KING (A.-J.) et Cie, à Bollington (Grande-Bretagne), présentait des spécimens de calicots blanchis et M. GUILLEMIN (Félix), de Serquigny, des cotons filés blanchis. Cette industrie spéciale témoigne d'une réelle importance. Dans la région rouennaise, la production journalière de cotons blanchis en écheveaux est de 9 000 kilogrammes; pour les cotons en mèches et autres sortes, elle s'élève à 2 000 kilogrammes.

Blanchiment du lin. — Les opérations de blanchiment des fils et des toiles de lin restent entourées d'un certain mystère, que les industriels semblent entretenir à dessein.

Nous devons à l'obligeance de M. E. Tassel les renseignements intéressants et fort complets qui vont suivre, sur le blanchiment du lin.

Tandis que le coton se compose de cellulose à peu près pure, le lin contient des matières étrangères combinées à la cellulose, et atteignant la proportion de 30 % du poids de la fibre.

Elles peuvent, d'après M. C. F. Cross, être divisées en trois grandes classes : les pectocelluloses, les lignocelluloses et les adipocelluloses.

Deux raisons s'opposent au dépouillement total des matières étrangères. La fibre étant achetée au poids, on ne peut songer à la décreuser complètement sans nécessité absolue. D'autre part, le lin renferme une assez grande quantité de graisse et d'huiles de toutes sortes qui forment avec la cellulose de véritables combinaisons (adipocelluloses) et donnent à la fibre sa souplesse et sa ténacité.

Le blanchisseur cherche donc le plus souvent non pas à dissoudre, mais à décolorer tout ce qui n'est pas cellulose dans le lin. De là, trois modes de blanchiment :

1° *Blanchiment parfait* (dit *blanchiment irlandais*). — La fibre blanche ne doit contenir que de la cellulose à peu près pure.

2° *Blanchiment ordinaire*. — Les moyens pour l'obtenir procèdent autant de la dissolution que de la décoloration.

3° *Crémage*. — Ce mode de blanchiment ne procède que par décoloration : le degré de blanc obtenu est peu avancé, mais la perte de poids ne dépasse pas 5 à 8 %.

Blanchiment des fils de lin. — Les fils de lin remis au blanchiment sont des fils à coudre ou des fils à tisser. S'il était possible de blanchir le lin, en lui conservant toute sa force, on rechercherait, pour le fil à coudre, un blanc très avancé. Mais comme il n'en est pas ainsi, dans l'état actuel du blanchiment, on se contente d'un trois-quarts blanc, avec une perte de poids de 12 à 25 %.

Les opérations sont les suivantes :

1° Lessivage sans pression, lessivage en cuve.

2° Premier bain de chlore, lavage, bain d'acide et lavage.

3° Lessivage et lavage.

4° Deuxième bain de chlore, lavage, acide, lavage.

5° Lessivage et lavage.

6° Séjour de quatre jours sur pré.

7° Troisième bain de chlore, lavage, acide, lavage.

8° Lessivage et lavage.

9° Battage à la main, séjour sur pré.

10° Quatrième bain de chlore, lavage, acide, lavage.

11° Battage et séchoir.

Pour les fils, les lessivages se font toujours sans pression, soit au carbonate, soit au sel de soude caustique : on monte au bouillon en trois quarts d'heure. Les fils restent en cuve de 1 heure à 6 heures, la première lessive étant toujours la plus longue. La concentration de la lessive est ordinairement de 1 à 2° Baumé. Pour le chlorage, il ne faut pas dépasser comme force 1° chlorométrique.

Pour donner de la souplesse aux fils destinés au tissage et en particulier aux fils de trame, on les soumet au décreusage, c'est-à-dire qu'on les lessive plus ou moins au carbonate de soude.

Il vaut mieux opérer sous pression, et un lessivage en soude caustique pure, sous une pression de 2 kilogrammes, laisse le fil plus épais, plus résistant que trois lessivages à l'air libre, tout en le débouillant beaucoup mieux.

Pour les fils destinés aux tissus grossiers, torchons, treillis, toiles communes, on leur donne un crémage, c'est-à-dire qu'après un léger débouillissage on les chlore énergiquement.

Le chlorage se fait à la température de 25°, avec une solution de chlorure de chaux marquant 1 à 3° chlorométriques, et dure 3 heures. Après, on lave, acide et donne un lavage final.

Il est fort rare qu'on fasse blanchir à fond les fils de lin destinés au tissage. On ne donne le grand blanc qu'aux fils qui doivent entrer dans la composition de tissus renfermant des parties colorées, lesquelles ne pourraient résister aux agents du blanchiment et ne sauraient supporter que de légères opérations de nettoyage.

Blanchiment des tissus de lin. — Le blanchiment des tissus, comme celui des fils de lin, comporte différentes catégories de blanc, qui se distinguent l'une de l'autre par la prépondérance des lessivages ou des chlorages. Nous examinerons spécialement le blanc parfait ou blanc irlandais.

La première opération est celle du *trempage*. Elle a pour but de déterminer une fermentation partielle, susceptible de rendre solubles les gommés, amidon, fécule du parement. Le trempage se fait à l'eau chaude, à l'eau d'orge germée, ou dans de vieilles lessives de soude.

Le ferment provient très probablement du lin lui-même ; la durée du séjour dans l'eau de trempage est d'environ 10 heures. Avec le malt, la fermentation est déterminée par la diastase du grain ; la dissolution du parement est complète après 20 minutes de contact. Le procédé a pourtant été délaissé, à cause de son prix de revient trop élevé. L'emploi des vieilles lessives est à recommander ; elles sont certainement plus actives que les lessives fraîches.

Quand les tissus doivent être blanchis à haute pression, et en particulier au moyen de la chaux, le trempage, tout en étant utile, n'est plus indispensable.

La seconde opération est le *lessivage en chaux*. La chaux attaque les matières grasses et forme avec elles des savons calcaires. Elle transforme en partie les matières pectiques en pectates de chaux, qui seront ensuite entraînés par des lavages ou décomposés par les acides, ce qui détermine une perte de poids sensible. Elle saponifie les huiles et les graisses de la fibre et la prive ainsi des substances qui lui donnent de la souplesse. Pour les petits blancs, la chaux doit donc être absolument proscrite.

Le passage en chaux se donne au clapot, comme pour les tissus de coton. Après la lessive de chaux, ulvie de lavages énergiques, on donne un passage en acide chlorhydrique à 2 %, puis un nouveau lavage.

L'opération qui suit l'acidage est un *lessivage à la soude caustique*. Cette lessive de soude doit faire disparaître, en plus des principes pectiques et ligneux que la chaux a éliminés en partie, le groupe des adipocelluloses qui opposent en blanchiment le plus de difficultés.

Ni le carbonate de soude, ni le sel de soude caustifié à 20 %, n'agissent d'une manière comparable à celle de la soude caustique. L'emploi de celle-ci s'impose pour l'obtention d'un beau blanc ; il ne s'est pas généralisé en France, par suite de l'idée erronée qu'elle attaque ou amaigrit les tissus. Cela n'arrive que si elle est employée à dose trop forte, ou si l'opération n'est pas faite à l'abri de l'air. Il faut donc se servir d'appareils spéciaux, tels que celui de Malher et Platt dont il a été question au blanchiment du coton.

La lessive de circulation renferme 2 % de soude caustique. Le lessivage est terminé au bout de 6 heures d'ébullition, sous une pression de 500 grammes ; il est suivi de lavages et d'un acidage en acide sulfurique à 1 %. On répète une ou deux fois le lessivage en soude caustique, toujours suivi d'un acidage.

Dès la troisième lessive, les tissus sont *étendus sur pré* et on les y laisse quelques jours. Les réactions dues à l'oxygène de l'air, et plus spécialement à l'ozone, sont de deux sortes : les unes contribuent directement au blanchiment du tissu, en modifiant sa teinte, les autres améliorent la solubilité des matières peu solubles.

Le moment où l'action du pré se montre le plus énergique est le matin, quand le sol est imprégné de rosée que le soleil vient à évaporer. Le brouillard est éminemment propice au blanchiment, surtout s'il est accompagné de soleil et de chaleur. Ce n'est qu'à ses brouillards que l'Irlande doit la supériorité de ses blanchisseries de toiles.

Le séjour du pré devient nuisible lorsque les tissus y sont exposés trop hâtivement, c'est-à-dire après des lessivages insuffisants. L'oxydation fixe alors sur le tissu, à l'état insoluble, certaines matières colorantes de la fibre. Le chlore donné trop tôt agit de la même façon.

Après l'exposition sur le pré, on donne un *lessivage* sous pression en carbonate de soude caustifié et savon, puis un *chlorage* en bain d'hypochlorite de soude à 0°, 10 chlorométrique, suivi d'un *passage en acide sulfurique* faible.

A ce moment, on redonnera une *lessive de carbonate de soude* et de savon, puis une *exposition sur pré*, suivie de la série de traitements qui se sont succédé après le premier séjour sur pré.

Enfin, on répétera le cycle des opérations, de manière à donner en moyenne quatre expositions sur pré et trois chlorages. C'est par un de ces derniers, suivi d'un acidage et d'un lavage énergique, que se termine le blanchiment.

Certains blanchisseurs imprègnent leurs tissus, avant l'exposition sur pré, d'une solution de savon et de soude caustique. Dans ces conditions, l'action du pré est très rapide, quoique sans danger pour la fibre. Une explication rationnelle de cet intéressant phénomène fait jusqu'à présent défaut.

Cette importante industrie du blanchiment du lin était représentée dans la Classe 78 par quatre maisons françaises : MM. BRÉMOND, PELLAUMAIL-MOUTEL, TURPAULT et VERHAEGHE-VANDEWYNCCKELE, par deux maisons anglaises : HERDMANS et Co, de Sion Mills, et CLEGHORN (William), de Clepington, et une maison belge : ALSBERGE et VAN OOST.

Blanchiment de la laine. — Le premier des traitements à donner à la laine consiste en un dégraissage complet de la fibre, pour la débarrasser des impuretés qu'elle renferme naturellement, et de celles qui proviennent des opérations mécaniques de la filature, du dévidage, de l'encollage des chaînes, du tissage, etc.

On atteint le but cherché, au moyen de passages en sel de soude et en savon, dont la concentration et la température doivent être surveillées de près, pour éviter l'attaque de la fibre. On a préconisé l'emploi de l'ammoniaque en raison de son pouvoir détersif.

Le blanchiment proprement dit se fait, soit au moyen de l'acide sulfureux, soit au moyen de l'eau oxygénée. Quelquefois on combine les deux procédés.

Le blanchiment au soufre est celui qui convient le mieux à la laine pour bonneterie, qui est très ouverte et se feutre facilement. Mais il présente cet inconvénient que la marchandise séchée sans être désoufrée, pour diminuer les manutentions, conserve longtemps une odeur désagréable. De plus, la laine risque de se piquer de taches noires au contact des métaux et peut altérer les nuances claires, avec lesquelles elle sera parfois mélangée.

Les passages au soufre se donnent par deux, d'une douzaine d'heures chacun. Lorsque le premier est terminé, on ouvre la chambre à soufre, on aère et retourne les écheveaux, ou bien on change le contact des pièces avec les lattes d'étendage, pour que l'action de l'acide sulfureux se fasse uniformément.

La marchandise est mise au soufre encore humide, après avoir subi un essorage moyen mais régulier. Quelquefois on remplace le soufre par un passage au bisulfite de soude, ou en solution d'acide sulfureux.

L'eau oxygénée rend de très grands services pour la teinture des laines de nature très colorée ou très montées en torsion et rougies par le gazage, comme les laines grenadines, en donnant la possibilité d'obtenir, outre le blanc, des nuances tendres, vives et claires, ce que le blanchiment par l'acide sulfureux ne permet pas de faire, car les laines, quoique désoufrées, se comportent très mal à la teinture.

Les bains d'eau oxygénée sont généralement additionnés de silicate de soude, pour les rendre faiblement alcalins. Il faut éviter la présence des métaux, qui décomposeraient en pure perte la solution. La durée du contact est de quelques heures. Pour les pièces, mousselines, cachemires, etc., on peut les enrouler, imprégnées d'eau oxygénée, et les laisser ainsi toute une journée.

Quand les pièces sont destinées à l'impression, on leur donne un passage en hypochlorite de chaux, suivi d'un acidage ; ce chlorage prédispose la fibre à mieux prendre les couleurs, qui gagnent à la fois en vivacité et en intensité.

L'établissement G. DRIN et Cie, de Courbevoie, pratique avec succès le blanchiment des tissus pure laine, laine et soie, et laine et coton. Son principal débouché pour les blancs d'impression est le Japon. En mousseline pure laine, il livre par jour, pour ce seul pays, 300 à 400 pièces de 110 mètres.

Les tissus destinés à être vendus blancs se divisent, comme nuances, en quatre catégories bien distinctes : 1° blanc crème ; 2° blanc ivoire ; 3° blanc mat ; 4° blanc blanc. C'est par des dégorgeages, des blanchiments et des azurages successifs, que le tissu est amené petit à petit à la nuance demandée. Ce travail de soins et de patience, qui demande de longues manutentions, est fait, par MM. G. Drin et Cie, d'une façon qu'aucun concurrent n'est arrivé à surpasser, sinon à égaler.

Blanchiment de la soie. — Les soies schappes et tussahs ne sont données au blanchiment qu'après avoir été soumises à la cuite, qui constitue un dégraissage parfait.

Le blanchiment à l'acide sulfureux est moins employé que pour la laine, ses effets étant assez peu marqués sur la soie. Pourtant on y a recours, même sur soie cuite, s'il s'agit d'obtenir de grands blancs tout à fait purs.

L'acide sulfureux intervient surtout pour blanchir les soies grèges et les soies souples qui seraient cuites par la température nécessaire avec les bains d'eau oxygénée.

Celle-ci sert à blanchir les soies cuites à grès jaune, et surtout les schappes et fantaisies de nature jaunâtre ou grisâtre, dans le but d'obtenir des blancs et des nuances claires, tout à fait purs.

Mais son emploi principal est pour les tussahs, qui de toutes les sortes de soie sont les plus difficiles à blanchir, par suite de la présence d'une matière colorante brun jaune, dont on attribue l'origine à la nourriture occasionnelle du ver. Certaines nuances moyennes et les nuances claires exigent le blanchiment : le crème bien dépouillé et le blanc teint réclament même souvent deux opérations.

Les bains d'eau oxygénée, alcalinisés au silicate de soude, s'emploient plus chauds que pour la laine. Pour les tussahs, on arrive à user jusqu'à 3 ou 4 litres du réactif par kilogramme de soie. Après le blanchiment, un passage en savon achève de nettoyer la fibre et lui rend son brillant.

L'eau oxygénée à 12 volumes vaut actuellement 25 francs les 100 kilogrammes : en 1889, son prix était trois ou quatre fois plus élevé.

Le traitement à l'eau oxygénée peut se donner au moyen du *peroxyde de sodium*. Ce corps se dissout dans l'eau, en produisant de la soude caustique et du peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est peu stable en présence de l'alcali, qui de plus risquerait d'altérer la fibre. Ne pouvant se servir directement de la solution du peroxyde de sodium dans l'eau, on a recours à un artifice, qui consiste à ajouter du sulfate de magnésie en proportions moléculaires au peroxyde de sodium.

Il se forme un mélange d'eau oxygénée, de magnésie et de peroxyde de magnésium, qu'on peut employer tel quel. Nous avons étudié jadis la manière dont se comportent sous l'action de la chaleur les solutions d'eau oxygénée, additionnées ou non de magnésie. La présence de magnésie retarde d'une façon notable la décomposition du peroxyde d'hydrogène et régularise le débit de l'oxygène actif, en donnant naissance à des peroxydes de magnésium plus stables.

M. W. Spindler a indiqué un mode spécial d'emploi du peroxyde de sodium ou de l'eau oxygénée, en présence d'alcools, d'aldéhydes ou d'acétones, qui donnerait un blanchiment supérieur à celui qu'on obtient sans faire intervenir ces corps. La fibre serait en outre mieux ménagée : par exemple, l'addition d'alcools, etc., permettrait d'obtenir un blanc pur, sans perte de grès, avec la soie jaune écrue, qui ne pouvait avec les procédés ordinaires donner un beau blanc qu'à la condition d'avoir été préalablement décreusée.

Nous rappellerons à ce sujet le vieux procédé de blanchiment de la soie de Baumé, au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique pur, qui donne d'excellents résultats et où l'alcool joue un rôle prépondérant.

Il faut ajouter, pour rester conforme à la vérité, que le peroxyde de sodium, comme source d'eau oxygénée, n'a pas rencontré jusqu'à présent l'accueil et le succès qu'il mérite. Ce corps, signalé en 1810 par Gay-Lussac et Thénard et obtenu par eux en petites quantités, a été préparé industriellement, en 1891, par M. H. Y. Castner, en soumettant le sodium métallique, renfermé dans un récipient en aluminium, à l'action oxydante de l'air, à une température d'environ 300°.

Le peroxyde de sodium, qui au début valait 5 francs le kilogramme, pourrait à l'heure actuelle être livré au prix de 2 francs environ.

Blanchiment du linge. — Le blanchissage du linge de corps, de table et de la literie est devenu une véritable industrie, que représentait avec succès, dans la Classe 78, la BLANCHISSERIE DE COURCELLES.

Des machines spéciales, ingénieusement disposées, et pouvant traiter des quantités considérables de linge, avaient été présentées par différentes maisons.

M. EMIL MARTIN, de Duisburg (Allemagne), avait soumis à l'appréciation du Jury une machine à lessiver, laver et rincer, pouvant traiter en 1 heure, jusqu'à 100 kilogrammes de linge sec.

Elle se compose d'un cylindre en tôle galvanisée, servant d'enveloppe extérieure et d'un tambour triangulaire en cuivre rouge, à angles arrondis, se mouvant à l'intérieur de l'enveloppe et destiné à recevoir le linge. Celui-ci subit pendant la rotation une succession de chutes, tenant à la forme triangulaire du tambour, qui est percé de petits trous, pour permettre à la lessive de passer au travers. Cet appareil très soigneusement construit est à mouvement alternatif, à décharge automatique, et à commande électrique.

La machine à laver de la ERSTE THUERINGER WASCH MASCHINEN FABRIK, OTTO HOERHOLD, à Cobourg (Allemagne), se compose d'une cuve sur le fond de laquelle se trouve une plaque en bois cannelé, ajustée elle-même sur une plaque de liège. Cette double plaque surnage, quand on remplit d'eau la cuve jusqu'à une marque déterminée. Si l'on dépose le linge à laver et que l'on ferme le couvercle de la cuve, une seconde plaque également cannelée plonge le linge avec la première plaque dans l'eau. Le linge ainsi serré entre les deux subit une pression égale et un frottement constant par suite de la rotation de la plaque supérieure, mise en mouvement par deux leviers fixés à un engrenage.

La maison EMIL MARTIN exposait en outre une essoreuse à mouvement en dessous, dont l'axe est muni de tampons à ressorts en caoutchouc, pour amortir les vibrations, et une machine à sécher et repasser, analogue à celles qu'on emploie dans les papeteries et capable de liver huit cents serviettes à l'heure.

La maison COLLON, DUMONTANT et Cie, de Nice, montrait dans son exposition une machine à sécher et à repasser le linge des deux côtés, produisant 1 500 serviettes à l'heure.

M. CARRIÈRE (Aug.), de Saint-Leu, MM. BUFFAUD et ROBATEL, de Lyon, ainsi que les ATELIERS DE CONSTRUCTION BURCKARDT, de Bâle, exposaient des essoreuses de divers modèles.

Les machines et appareils pour blanchisseries étaient aussi avantageusement représentés par MM. CHAUVEAU (Edouard) et THIÉBAUT (E.), de Paris.

Dans l'exposition de M. F. DEHAÏTRE, de Paris, figurait un cuvier à lessiver roulant, système Delamare, une laveuse à cinq pans en cuivre, avec ondulations embouties et changement de marche automatique, une sècheuse-repasseuse continue à grand débit, et toute une série d'essoreuses, parmi lesquelles se distinguait en particulier une essoreuse à fond mobile. Celui-ci est constitué par deux plateaux glissant l'un sur l'autre et munis d'ouvertures qui se superposent pour le déchargement.

Il faut signaler aussi une essoreuse double, dont les principaux avantages sont de tenir moins de place que deux essoreuses, et d'offrir plus de stabilité que l'essoreuse isolée. Quand un des paniers est en pleine vitesse, si l'on embraye l'autre, le premier forme volant et sert à entraîner le second. L'absorption de force vive opère le ralentissement du premier panier, qu'on arrêtera facilement pour laisser le second prendre sa pleine vitesse.

Nous citerons enfin la maison AMERICAN WRANGER and Co (Etats-Unis), pour les essoreuses-exprimeuses.

III. — IMPRESSION ET TEINTURE DU COTON

L'impression et la teinture du coton ont fait de notables progrès dans la période décennale qui vient de s'écouler, tant au point de vue des machines, que des applications chimiques. L'imagination et la science du chimiste-coloriste se sont donné libre carrière, et ont engendré une infinité d'ingénieux procédés.

Cette industrie est réellement sortie de l'empirisme, pour entrer dans la phase scientifique. Pour elle, les fameux secrets de fabrication, les recettes jalousement gardées, sont choses à jamais abolies.

Aussi la tâche du rapporteur s'est-elle trouvée singulièrement facilitée, et le seul regret qu'il ait à exprimer, c'est que la surabondance des documents l'ait parfois mis dans la pénible obligation de passer sous silence des faits fort intéressants.

Machines. — Les tissus destinés à l'impression doivent être débarrassés du duvet, des filaments et de toutes les impuretés qui les souillent encore.

La SOCIÉTÉ ALSACIENNE DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES exposait une machine à battre, brosser, nettoyer et enrouler les tissus, fort bien comprise. Le tissu, soigneusement embarré et tendu, est d'abord soumis à l'action de deux brosses circulaires, puis à celle d'un batteur circulaire à trois branches, animé d'un mouvement de rotation très rapide. Brossé à nouveau, puis traité par un deuxième batteur, il passe alors sur des rouleaux-guides, contre la surface desquels sont disposées des brosses circulaires, et enfin entre deux souffleurs d'air, placés à la sortie de la machine, des deux côtés du tissu, et alimentés par un petit ventilateur à air comprimé. Ces souffleurs refoulent dans des chambres toutes les poussières, duvet, etc., qui pourraient rester encore attachés à la surface du tissu. Tous les organes de la machine sont enfermés dans des réservoirs et casiers à poussière, mis en communication avec un ventilateur à aspiration.

Cette machine peut produire en moyenne 450 pièces de 100 mètres, en 10 heures de travail effectif.

Parmi les nouveaux types de machines à imprimer, nous signalerons une machine à huit couleurs, dite à *grande largeur*, pouvant imprimer sur 1,40 m. de large, et avec un rapport de 1,40 m. Cette machine, dont la construction a été inspirée par M. Eug. Bœringer, sert à imprimer des dessins meubles, avec une largeur suffisante pour qu'on ne soit pas obligé de coudre deux laizes ensemble.

La machine à *imprimer à double face*, qui se construit de une à huit couleurs, c'est-à-dire avec deux à seize rouleaux gravés, permet d'imprimer à la fois les deux faces du tissu avec le même dessin, de façon qu'il y ait superposition parfaite des deux impressions. Elle sert principalement pour imprimer des étoffes de meubles, qui, n'ayant pas d'envers, dispensent de l'emploi des doublures.

La SOCIÉTÉ ALSACIENNE DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES présentait une machine de ce genre, à quatre couleurs.

Les ATELIERS DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES (ci-devant DUCOMMUN), de Mulhouse, exposaient une machine à imprimer à six couleurs, avec commande par moteur électrique.

L'application de la commande électrique aux machines à imprimer présente des difficultés, en raison des grandes variations de vitesse et de force motrice absorbée, auxquelles elles sont soumises. La maison Ducommun a résolu le problème, en employant plusieurs tensions de 100 volts chacune, qui sont accouplées, de sorte que le moteur marche avec des tensions de 100, 200, 300 et 400 volts. Cette disposition permet de changer la vitesse et la puissance, sans qu'il y ait perte d'énergie par des résistances intercalées. Pour chaque accouplement de tension on obtient encore, par la variation du champ magnétique, un changement de vitesse et de puissance, dans les limites de 15 à 30 %.

Une installation de ce genre, faite par la maison Ducommun, existe dans l'établissement de Angeli et Cie, à Milan, pour 18 machines à imprimer. Elles sont conduites par deux génératrices à deux enroulements chacune, et fournissant 400 H. P.

M. DEHAÏTRE (F.) et la maison GEBAUER (Fr.) exposaient respectivement des machines à imprimer à six et huit couleurs, fonctionnant par moteur électrique, dans des conditions analogues à celles de la maison Ducommun.

L'*Imprimeuse Samuel*, construite par MM. BUFFAUD et ROBATEL, de Lyon, sert à imprimer, au moyen d'un rouleau en relief, l'étoffe tendue et collée sur une table horizontale de 75 mètres de long. Cette table est munie sur toute sa longueur d'une crémaillère exactement divisée, dans laquelle engrène un pignon porté par un arbre horizontal, qui lui-même dépend d'un petit chariot, porteur du rouleau en relief et de ses accessoires.

C'est ainsi que se produit le mouvement de translation du chariot : pendant ce mouvement, le cylindre imprimeur roule tout le long de la pièce, en y imprimant le dessin.

Comme la pression est très faible, des tissus de nature très différente, soieries légères, lainages, tissus mélangés, velours, etc., s'impriment également bien avec cette machine. On peut repasser plusieurs fois une même couleur, pour la mieux faire pénétrer dans l'étoffe.

Une disposition mécanique spéciale, imaginée par M. James Blair dans ces dernières années, et applicable à une machine à imprimer ordinaire, permet de réaliser une variété d'effets extraordinaire et presque illimitée.

Le principe du procédé consiste à imprimer l'étoffe sans pression, et en donnant aux rouleaux gravés une vitesse différente de celle de l'étoffe. Les rouleaux auront une certaine surface de contact avec celle-ci, mais, ne touchant pas le presseur, ils donneront une impression beaucoup moins nette, *traînée* pour ainsi dire, ce qui se traduit par un aspect tout différent de celui qu'aurait donné le même dessin, imprimé avec pression, dans les conditions ordinaires.

L'article est surtout intéressant sur les tissus façonnés, à reliefs bien accentués. Dans ce cas, le fond reste blanc, le relief seul s'imprime, et si l'on a employé un dessin très couvert, un mille-points par exemple, on arrive à un effet de tissé en couleurs, faisant absolument illusion.

Épaississants. — Les couleurs destinées à l'impression doivent présenter une certaine consistance, qu'on leur communique en incorporant à la partie liquide des corps capables, comme l'amidon, de se transformer en empois par la chaleur, ou des substances dont les solutions sont naturellement visqueuses et épaisses, comme les gommés.

Le *british-gum*, obtenu par le grillage de l'amidon de maïs, a, par son prix relativement peu élevé, détrôné à peu près complètement les amidons grillés de blé.

Les gommés de l'Inde se gonflent dans l'eau, sans se dissoudre ; l'eau oxygénée, la cuisson sous pression ou avec les acides déterminent la dissolution de ces gommés. Le procédé de cuisson sous pression, déjà mentionné en 1889, continue à être employé avec succès. Les solutions ainsi préparées sont abandonnées au repos, décantées pour éliminer les matières étrangères, sable, ligneux, etc., et desséchées sous forme de plaques ou de poudre à l'aspect cristallin.

Un produit qui pourrait présenter beaucoup d'intérêt est la gomme vierge, extraite à l'état liquide du fruit de certaines plantes grasses, du genre *mesembryanthemum*, qui proviennent du cap de Bonne-Espérance, mais s'acclimatent parfaitement en Espagne. M. Achon-Bitz, de Barcelone, a étudié cette gomme au point de vue de l'impression des couleurs et de l'apprêt des tissus. Les résultats qu'il a obtenus sont des plus encourageants.

Dans ces dernières années, M. F. Scheurer, de Belfort, a inauguré un produit dérivé des algues, la *gélidine*. Ce nouvel épaississant n'est pas sans présenter de l'intérêt. Il est bon marché et a l'avantage de ne pas durcir les tissus, quand on l'emploie avec les mordants de chrome.

M. F. Scheurer fabrique aussi une fécule soluble, dont la dissolution a la consistance de l'eau de gomme, et ne contient pas de sucre.

Les tentatives faites pour introduire dans l'impression et les apprêts des féculs transformés par l'ozone et le chlore, ou par une cuisson sous pression avec l'acide sulfureux, semblent avoir échoué.

Les couleurs, dans lesquelles on a incorporé l'épaississant, sont cuites dans des chaudières en cuivre, de dimensions variables, dont une batterie constitue une *cuisine à couleurs*.

Ces chaudières sont munies d'agitateurs, dont on peut changer automatiquement le sens de la rotation. Les grandes chaudières de plus de 100 litres de capacité sont garnies d'agitateurs doubles, animés l'un d'un mouvement de rotation central, et l'autre d'un mouvement en sens inverse du premier, et de translation autour de celui-ci.

Des appareils de ce genre, fort soignés, étaient exposés par la SOCIÉTÉ ALSACIENNE DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES, et la maison DUCOMMUN, de Mulhouse.

Colorants se fixant sur coton. — Les colorants qu'on applique sur coton peuvent être ramenés à une des catégories suivantes :

1° Couleurs sur mordants métalliques (oxycétones, carboxyliques, etc.) ;

2° Couleurs sur tanin (basiques) ;

3° Couleurs dérivées d'éléments solubles, qui se précipitent, par suite d'une réaction ultérieure, à l'état insoluble dans la fibre (oxydes colorés, cachou, indigo, noir d'aniline, colorants azoïques et nitrosés) ;

4° Colorants teignant directement le coton (couleurs bisazoïques et soufrées) ;

5° Colorants insolubles à fixateurs plastiques (couleurs à l'albumine, viscose, gélatine).

Nous les examinerons successivement, en suivant l'ordre qui vient d'être indiqué.

1° *Couleurs sur mordants métalliques.* — Les mordants peuvent être appliqués de deux manières différentes sur coton.

1° On imprègne la fibre, uniformément ou par places, du sel dont l'oxyde est capable de s'unir à la matière colorante.

Le mordant étant fixé par certaines opérations, on plonge la fibre dans un bain renfermant la matière colorante, chauffé à une température convenable, et on l'y maintient jusqu'à saturation de l'oxyde métallique. C'est l'opération de la *teinture* proprement dite.

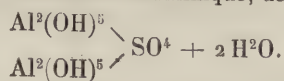
2° On imprime une préparation épaissie, contenant à la fois la matière colorante et le mordant, et, par l'action plus ou moins prolongée de la vapeur, on détermine la précipitation de la laque colorée

dans les pores de la fibre. Le mordantage et la teinture deviennent des opérations simultanées, et la fixation de ces couleurs, dites *vapeur*, peut être considérée comme une véritable teinture sur place.

Mordants métalliques. — Les mordants le plus communément employés sont toujours ceux d'alumine, de fer et de chrome.

Comme mordants d'alumine, on se sert en teinture surtout de sulfate basique, qu'on fixe souvent par l'intermédiaire d'un acide gras (huile pour rouge), et d'aluminate de soude. Pour couleurs vapeur on utilise le nitrate basique et l'acétate obtenu en dissolvant la gelée d'alumine dans l'acide acétique.

Le sous-sulfate d'alumine qui constitue la gelée d'alumine est, d'après les recherches fort intéressantes de M. E. Schlumberger, un hydrate sulfodialuminique, de la formule :



Le mordant de fer le plus employé, en teinture ou pour couleurs vapeur, est toujours le pyrolignite. Les mordants de chrome usités pour la teinture sont le mordant de chrome alcalin, le sulfate basique, le bisulfite, le mélange de chromate neutre et de sulfite d'ammoniaque, le chromate de chrome, etc. Pour les couleurs vapeur on a recours à l'acétate basique et au bisulfite.

Une intéressante propriété du pyrophosphate de soude, observée par M. F. Binder, lui a permis de réaliser avec les mordants de chrome des effets camaïeu, remarquables surtout sur velours d'ameublement. Après un court passage en vapeur, ce sel imprimé sur un mordant de chrome le rend plus paresseux à la teinture, et provoque ainsi une diminution d'intensité dans la nuance primitive.

Les mordants de nickel et de cobalt sont aussi employés, mais dans des cas assez rares.

Les tentatives faites pour enrichir la teinture de nouveaux mordants n'ont pas donné de résultats pratiques bien marquants.

La question semble pourtant avoir été traitée à fond par MM. Alb. Scheurer et Alb. Brylinski, à qui l'on doit une étude méthodique de dix-neuf mordants, teints avec les matières colorantes naturelles et un choix de colorants artificiels.

Ces recherches ont du moins mis en évidence quelques particularités intéressantes, comme la teinture du bleu méthylène sur l'urane, de l'éosine sur le bismuth ; la propriété du nickel et du cobalt, de jouer le rôle de mordants vis-à-vis de beaucoup de couleurs d'aniline, et enfin les qualités remarquables de l'yttria, de la zirconie et de la thorine, comme mordants.

La précipitation des oxydes dans la fibre, qu'on appelle la fixation du mordant, est obtenue en partie, quand on suspend le tissu dans un étendage, où l'on maintient un certain degré de chaleur et d'humidité. Cette disposition, qui nécessite une main-d'œuvre considérable et une durée d'action d'au moins vingt-quatre heures, tend à disparaître et à céder le pas aux chambres d'oxydation continues, où les pièces passent au large et ne séjournent qu'un laps de temps restreint.

La fixation complète du mordant est obtenue par le bousage, ou le dégommage en craie, phosphate de soude, silicate de soude, etc. Il est à regretter que certains Etats aient proscrit l'usage de l'arséniate, qui donne pour les mordants de fer les meilleurs résultats. Il est pourtant d'une innocuité complète à cause de l'insolubilité de l'arséniate de fer.

On sait que certaines matières colorantes peuvent donner naissance à des laques de nuances très différentes, suivant les mordants employés pour les fixer. L'alizarine, par exemple, teint l'alumine en rouge, le fer en violet, le chrome en grenat. Cette diversité de nuances n'a aucun rapport avec la couleur propre des oxydes, l'alumine étant incolore, l'oxyde de fer de nuance ocre, et celui de chrome d'un ton vert pâle.

Nous avons pu, par une série nombreuse d'essais, rattacher la variation des nuances à la loi périodique de Mendéléieff, et établir que les oxydes métalliques jouissent de la propriété de communiquer à leurs combinaisons avec les matières colorantes, des vibrations lumineuses concordantes avec celles de leurs métaux.

Les colorants naturels les plus employés pour le coton dans la teinture sur mordants sont le camphène, le quercitron, la graine de Perse, le lima, etc. Ils ont une tendance marquée à disparaître devant les couleurs artificielles, alizarines pour violet, pour rouge, orange, marron, les bleu, vert, jaune et noir d'alizarine, les bordeaux d'alizarine, les alizarines cyanine, viridine, céruléine, dinitrosorésorcin, alizarine saphirol, galloxyaniline, coréine, etc.

Teintures en rouge turc. — De toutes les teintures sur mordants, la plus intéressante à la fois et la plus importante est celle du rouge turc.

L'ancien procédé, si long, si compliqué, où l'huilage était pratiqué au moyen d'émulsions d'huile tournante (bain blanc), a complètement disparu et a été remplacé par la méthode nouvelle, déjà connue en 1889, basée sur l'emploi d'huiles solubles (sulfoléate, sulfuricinate), combiné au vaporisage.

Elle consiste toujours à huiler le tissu en sulfuricinate de soude ou d'ammoniaque. Certains teinturiers vaporisent le tissu huilé, avant de le passer en sulfate d'alumine basique. On donne ensuite un dégommage en craie à 65-70° et l'on teint en alizarine, en présence de craie ou d'acétate de chaux.

Dans certains cas, la teinture peut se faire au large en trois ou quatre minutes, dans une cuve montée avec de l'alizarine et de l'eau de chaux, la température du bain étant voisine de 100° (procédé Schlieper et Baum).

Après teinture, on sèche et vaporise sous pression.

L'avivage consiste en un bouillissage, fait en chaudière close, avec de l'eau à la température de 120°.

M. Alb. Scheurer a constaté qu'un chauffage à 120° avec de l'eau pure suffit pour aviver les rouges turcs teints sur sulfoléate ou sulfuricinate. Pour lui, l'avivage est la déshydratation de l'alumine, unie à l'alizarine et à un corps gras. Il a en effet établi que la température à laquelle l'eau donne à un échan-

tillon rouge le maximum d'avivage (120° pendant deux heures) est justement celle à laquelle le mordant d'un autre échantillon, mordancé dans les mêmes conditions, mais non passé par un bain de teinture, est entièrement déshydraté et devient réfractaire à la teinture.

Le rouge turc, rongé et enluminé à la cuve décolorante, par le procédé de D. Kœchlin, qui remonte à 1811, est un des plus brillants articles de l'impression de l'indienne. De superbes spécimens de cette fabrication figuraient dans les vitrines M. CH. STEINER, de Belfort, et de la maison STEINER (F.) and Co, à Church (Lancashire).

Le principe de la cuve décolorante consiste à imprimer sur le rouge turc uni des couleurs renfermant un acide organique et des colorants résistant au chlore. Les pièces sont passées au large dans une cuve montée avec une solution de chlorure de chaux. Le chlore dégagé par l'acide de la couleur enlavage détruit le rouge aux places que recouvre celle-ci.

Un nouveau procédé, employé en Russie depuis quelques années, en particulier par la maison Baranoff, est basé sur un tout autre principe.

Le rouge n'est pas détruit, mais dissous et enlevé au moyen d'une couleur à la soude caustique, additionnée de silicate de soude. Le jaune est un mélange de ce blanc et d'hydrate d'oxyde de plomb. Fixé sur le tissu, celui-ci sera passé en bichromate de potasse et se teindra en jaune. Le bleu s'obtient par l'introduction d'indigo et de glucose dans le blanc. Le noir est le noir d'aniline.

Après l'impression, on vaporise les pièces dans le petit appareil de Mather et Platt, puis on les lave, les dégomme en silicate de soude, les savonne et les chlore.

D'après ces données, on voit que ce procédé peut être considéré comme une extension et une généralisation du procédé imaginé par MM. Schlieper et Baum, pour réaliser des enlaves bleu indigo sur rouge turc.

Le procédé alcalin présenterait, entre autres avantages, celui d'introduire dans l'enluminage des couleurs plus résistantes aux agents alcalins et aux savonnages. L'indigo y remplace en effet le bleu de Prusse, et le noir d'aniline y est substitué au noir d'application.

Il permet de réaliser de nouveaux effets, en soubassant les couleurs alcalines avec du noir d'aniline et d'associer directement le rouge et le rose. Enfin la fibre n'est pas attaquée, comme cela arrive fréquemment avec la cuve décolorante, et les nuances ne s'altèrent pas à la longue.

2° *Couleurs sur tanin.* — Le véritable mordant des couleurs basiques est le tanin. Le mordantage pour la teinture, soit des écheveaux, soit des pièces de coton, se fait en les imprégnant d'une solution tiède de tanin, dont la teneur variera de 5 à 30 grammes par litre, suivant l'intensité de la nuance à obtenir. Sans sécher, on passe tout de suite en émétique, on lave et on teint. Le séchage entre le tanin et l'émétique donne des nuances un peu plus foncées.

Parmi les nombreux succédanés de l'émétique qui ont été proposés, nous citerons le chlorure d'antimoine du commerce, les oxalate et fluorure, tous sels qui peuvent devenir dangereux pour la fibre par leur acidité. On remédie à ce défaut, en ajoutant au bain des alcalis ou de la craie, qui précipitent partiellement l'oxyde d'antimoine. Fraîchement préparé, celui-ci se comporte avec le tanin aussi bien que l'émétique, mais il se transforme malheureusement assez vite en une modification cristalline, inerte, qui ne se fixe plus.

Les tissus de coton, mordancés au tanin, à raison de 25 et 30 grammes par litre d'eau, et passés en émétique, se teignent en nuances foncées, avec des mélanges de couleurs basiques. Il était intéressant de produire sur ce mordant, avant la teinture, un enlavage blanc par destruction de l'acide tannique. Le problème a été parfaitement résolu par M. F. Binder, en imprimant une couleur à la soude caustique et en vaporisant au large, environ deux minutes.

Les couleurs vapeur au tanin jouent un rôle très important dans la fabrication des étoffes pour robes ou pour meubles. Ce sont elles qui, en dehors des rouges et des roses, et de quelques nuances foncées (noir, grenat), permettent d'obtenir des coloris d'une fraîcheur et d'une vivacité incomparables.

Les couleurs vapeur au tanin renferment généralement, en tanin, de quatre à six fois le poids de la matière colorante. Pour dissoudre complètement la laque, soluble en partie dans l'excès de tanin employé à dessein, on y ajoute des acides acétique et tartrique, de l'alcool ou de la glycérine. Dans le même but, on a préconisé l'emploi de l'acide éthyldartrique, de l'acétine, de l'acide lévulique, etc. Lors du vaporisation, la dissolution de la laque colorée pénètre dans la fibre, où elle contracte un commencement d'insolubilité, soit par suite de l'attraction de la fibre, soit par le départ des dissolvants volatils.

Un passage en bain d'émétique chaud précipite dans la fibre le tanin qui a servi de dissolvant, et donne lieu à une laque triple, remarquable par sa beauté et sa solidité.

Les couleurs vapeur au tanin peuvent être réservées, comme nous l'avons établi, au moyen même de l'agent qui est leur meilleur fixateur, c'est-à-dire de l'émétique.

Le mécanisme de la réaction se conçoit aisément. Une couleur renfermant une quantité convenable d'émétique est imprimée, puis recouverte par une impression en couleur d'aniline au tanin. L'émétique s'empare du tanin en excès, qui dissolvait la laque colorée, et isole celle-ci à l'état insoluble à la surface du tissu. Il suffit d'un savonnage pour l'en détacher et dégager complètement le blanc.

Quand des rouges et roses à l'alizarine sont associés à des couleurs au tanin, il leur arrive, lors du savonnage, de souffrir de ce voisinage et de se ternir totalement. Pour éviter cet accident il suffit, d'après M. E. Jacquet, d'ajouter au bain de savon du tannate d'antimoine, qui s'empare des colorants basiques et les empêche de se porter sur les couleurs à mordants.

La liste des principaux colorants basiques employés sur coton pourra comprendre les noms suivants : fuchsine, safranine, rhodamine, écarlate d'induline, violets de Paris et hexaméthylé, vert malachite, bleu et vert méthylène, indoïne, naphthindone, bleus méthylène nouveaux, bleu Victoria, bleu de Nil, bleu Capri, auramine, thioflavine, rhéonine, orangés au tanin, nigrisine, indazine, etc.

Le tanin n'est pas le seul corps capable de fixer les couleurs d'aniline. D'après MM. Alb. Scheurer, les acides tungstique et silico-tungstique jouissent de la même propriété.

3° *Couleurs précipitées dans la fibre.* — *Indigo en impression.* — L'indigo est toujours employé, soit en nature, soit sous forme de composés artificiels, dont le point de départ n'est pas l'indigo, mais qui sont susceptibles de le fournir par des réactions simples et pratiques.

C'est ainsi que pendant quelques années, jusque vers 1894, l'indigo par impression s'obtenait au moyen de l'acide orthonitrophénylpropiolique. Le bleu se développe sur la fibre, simplement par aération, à la manière du noir d'aniline.

Depuis, ce corps a disparu, remplacé par le *sel d'indigo*, qui est une combinaison de bisulfite de soude et d'orthonitrophénylactocétone, corps intermédiaire qui se forme dans l'action de la soude sur un mélange d'orthonitrobenzaldéhyde et d'acétone. Ce sel soluble dans l'eau est épaissi et imprimé; un passage au large dans une cuve montée avec de la soude caustique à 20° suffit à développer l'indigo, qui se trouve précipité dans la fibre.

Le procédé Schlieper et Baum continue à être largement exploité dans les fabriques d'indiennes. Nous rappellerons qu'il consiste à imprimer, sur un tissu préparé en glucose, une couleur renfermant de l'indigo finement broyé et de la soude caustique. On passe les pièces au large dans un petit vaporisage spécial, de manière qu'elles n'y séjournent que de 15 à 20 secondes. La réduction de l'indigo et sa précipitation dans la fibre sont déterminées par ce traitement.

Ce procédé passait pour être d'une application délicate, car le vaporisage a une importance extrême au point de vue de la réussite, et fournit des résultats assez irréguliers, qui doivent tenir en partie à sa durée excessivement réduite.

D'après M. F. Oswald, on a tout avantage à se servir d'un petit appareil à vaporiser de Mather et Platt, en remplaçant le tube d'adduction de la vapeur par un tube d'un diamètre plus fort, soit de 5 centimètres. On règle la quantité de vapeur, au moyen d'un régulateur placé sur ce tube, à la suite du robinet d'admission. La pression la plus favorable a été fixée à un tiers de kilogramme, et la durée du passage, d'une minute un quart à une minute et demie.

Un perfectionnement a été apporté à la couleur d'impression par M. C. Kurz. Il consiste à remplacer l'indigo broyé à la machine par la pâte extrêmement ténue d'indigo cristallisé qu'on obtient, quand on dissout l'indigo dans l'aniline bouillante. L'indigo étant plus finement divisé, la réduction par l'action de la glucose et de la soude caustique, combinée à celle de la vapeur, se fait d'une manière plus régulière et plus complète.

Enfin, on peut supprimer la préparation du tissu en glucose, et associer celui-ci directement au mélange d'indigo et de soude caustique dans la couleur d'impression, qui à froid se conserve longtemps, sans altération sensible.

L'indigo fixé par la méthode Schlieper et Baum donne lieu à des réserves d'un genre tout spécial. La seule bonne réserve blanche est le soufre précipité, à la dose d'environ 150 grammes par litre d'épaississant. La réserve jaune consiste en un mélange de chlorure de cadmium et de soufre précipité, qui se transforme au vaporisage en sulfure de cadmium jaune. Une réserve nankin s'obtient par le mélange d'un sel de fer et de soufre précipité.

Nous rappellerons enfin qu'une des applications les plus importantes du procédé Schlieper et Baum consiste dans la fabrication d'enlèves bleu foncé sur rouge turc. Cet article a eu un immense succès.

Teinture en indigo. — L'événement le plus considérable qui se soit produit depuis dix ans, dans l'histoire des matières colorantes et de leurs applications, est sans contredit la fabrication de l'indigo artificiel par la Badische anilin und soda Fabrik (1897).

Ce qui donne plus de valeur encore à cette remarquable conquête de la science, c'est que la synthèse de Heumann, base du procédé adopté, met en œuvre une série de réactions, qu'on eût été en droit de considérer comme purement théoriques et peu propres à donner un rendement industriel.

Ce serait sortir de notre domaine que d'en retracer la marche. Nous nous bornerons à rendre hommage à la ténacité, à la science avec laquelle les chimistes de la B. A. S. F. ont su poursuivre pendant plus de dix ans les recherches destinées, par une suite de perfectionnements progressifs, à faire de la synthèse de Heumann une méthode complètement industrielle.

L'indigo artificiel se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé, d'une extrême finesse, ce qui supprime l'opération du broyage. Tandis que les indigos naturels sont de teneur très variable en indigotine, de 20 à 80 %, l'indigo de synthèse, au contraire, est de l'indigotine presque pure. Son emploi évite donc les essais, toujours assez délicats, des indigos marchands.

En teinture, les nuances sont d'un bleu plus pur que celles de l'indigo naturel. Comme on pouvait s'y attendre, le nouveau produit s'est vu compter comme un défaut sa qualité essentielle, c'est-à-dire la pureté. On lui a reproché de ne contenir ni rouge d'indigo, ni colle d'indigo, et de donner de ce fait des teintures moins solides et imparfaitement fixées sur la fibre.

Il ne nous appartient pas de trancher ce différend. Une longue pratique de la teinture avec l'indigo synthétique sur les différentes fibres permettra seule d'émettre un jugement définitif. En tout cas, il est hors de doute que les petites difficultés inhérentes à tout procédé nouveau seront facilement applanies et rapidement surmontées.

La B. A. S. F. recommande pour la teinture avec son indigo la cuve à l'hydrosulfite, inventée en 1872 par Schützenberger et de Lalande et appliquée, depuis, largement pour la teinture de la laine. Cette cuve marche très bien aussi pour les tissus de coton et très économiquement, quand elle est alimentée tous les jours en plein. Si l'on ne teint que peu de pièces, elle s'oxyde trop vite durant le chômage, et il est préférable, dans ce cas, d'employer la cuve au zinc et à la chaux.

Le prix de l'indigo 20 % en pâte de la B. A. S. F. est actuellement (1900) de 3 fr. 75 le kilogramme. A la fin de 1897, lorsque l'indigo artificiel fit son apparition, son prix était de 4 fr. 12 le kilogramme, tandis que vers la même époque un indigo Java, titrant 85 % en indigotine, se vendait 15 fr. 50.

Essai des indigos. — Les indigos naturels, à cause de leur teneur extrêmement variable en indigotine, demandent toujours à être essayés.

Différents procédés ont été employés ou recommandés dans ce but : transformation de l'indigo en dérivé sulfoné, suivi d'un essai colorimétrique ou d'une teinture sur laine ; montage d'une petite cuve à l'hydrosulfite et teinture comparative avec un indigo-type ; dissolution dans l'aniline bouillante, et pesée, après refroidissement, de l'indigotine cristallisée, etc.

Le meilleur procédé est celui de M. Alb. Brylinski, qui se sert, comme dissolvant, d'acide acétique cristallisable. L'opération se fait dans un appareil à reflux et dure quelques heures. L'indigotine recueillie sur filtre, convenablement lavée et séchée, est déterminée par pesée.

Réserves sous indigo. — Les réserves ne sont plus guère usitées dans la teinture du coton en cuve d'indigo.

Au Japon, d'après les renseignements qui nous ont été obligeamment fournis par M. Katsoutaro Inabata, elles sont encore appliquées. On se sert d'une pâte d'amidon de riz, additionnée de son de riz, de chaux et de sel marin. La teinture se fait avec les feuilles desséchées de l'*Indigofera tinctoria*, qu'on soumet à la fermentation. Le coton servant à tisser l'étoffe, et la plante à indigo destinée à la teinture sont recueillis sur le même sol par les paysans des provinces du Japon, qui se montrent, spectacle peu banal, à la fois cultivateurs, tisserands et teinturiers.

Une autre méthode japonaise assez curieuse, pour produire des réserves et un effet de crêpe, consiste à lier l'étoffe au moyen de nœuds ou à y tracer des dessins au point de chaînette, qu'on défait après la teinture. Nous avons éprouvé quelque surprise à retrouver ce procédé appliqué à des étoffes teintes au Soudan, qui avaient été soumises à l'appréciation du Jury de la Classe 78.

Fabrication des Battiks. — Outre des statistiques et des graphiques sur l'industrie textile des Pays-Bas, la COMMISSION SPÉCIALE ROYALE POUR LE GROUPE XIII, à la Haye, exposait une suite de forts beaux échantillons de l'article *battiks*. Nous devons à l'obligeance de M. Ch. F. van de Poll, président de cette Commission, d'intéressants détails sur cette fabrication, pour laquelle on emploie des réserves spéciales sous le bleu de cuve.

Cet article est connu depuis des siècles à Java et dans les îles environnantes. Le nom de *battik* est d'origine malaise, et signifie : peinture à la cire des deux côtés de la toile.

La réserve employée par les indigènes se compose d'un mélange de cire d'abeilles et de gomme Dammar, et s'emploie chaude. Pour l'appliquer sur la toile, on se sert d'un instrument appelé « *tjanting* », petit réservoir en cuivre rouge, qui se termine par un tuyau recourbé très fin et s'attache à un morceau de bambou. L'attirail comprend tout un jeu de tuyaux plus ou moins fins, et des réservoirs à plusieurs tuyaux.

Après la teinture en cuve d'indigo, il suffit d'un passage en eau bouillante, pour enlever la réserve. On obtient ainsi le *battik* bleu et blanc.

Ce qui caractérise les *battiks*, c'est la présence de veines colorées plus ou moins prononcées, produites par les cassures de la réserve, qui permettent l'infiltration de la matière colorante. Pour obtenir des picots dans le dessin, l'indigène se sert d'aiguilles plus ou moins fortes, qu'il enfonce dans la toile recouverte de réserve.

Le *battik* *soga* (brun cachou) se fabrique avec le *battik* bleu et blanc, qu'on recouvre à nouveau de réserve, partout où le bleu doit subsister et là où le fond doit rester blanc ou crème. La combinaison du bleu et du brun donne du noir.

Le *battik* rouge est fabriqué comme le précédent. Au lieu de teindre en cachou, on emploie un bois de teinture rouge. Mais la teinture ne se fait pas dans des cuves, comme celles de l'indigo et du cachou. La toile étant mordancée aux places qui doivent être teintes, on applique, à plusieurs reprises, à la surface la matière colorante finement pulvérisée. Le rouge et le bleu donnent par superposition du noir ou du puce, suivant l'intensité du bleu.

Le jaune, le vert et autres couleurs supplémentaires sont obtenus de la même façon que le rouge.

Les beaux *battiks* indigènes continuent aujourd'hui encore à être fabriqués par cette méthode. Mais l'indigène fabrique aussi des *battiks* à bon marché, en se servant de planches d'impression, analogues à celles qu'on emploie en Europe.

Vers 1835 on tenta, à Haarlem et à Leiden, l'imitation des *battiks* de Java par des procédés plus rapides, et on se servit pour imprimer la réserve d'une sorte de perrotine à planches métalliques, chauffées à la vapeur, imprimant en quatre coups un pagné de 1 mètre sur 1,90 m. L'article, dit à la javanaise, produit de cette façon, avait beaucoup de ressemblance avec le *battik* véritable. Cette fabrication a été abandonnée pour l'impression au rouleau, qui est encore employée de nos jours à Haarlem. Elle se rapproche par maints détails de l'impression à la réserve grasse, telle qu'elle est actuellement pratiquée à Lyon pour les étoffes de soie.

Dans ces dernières années, quelques artistes néerlandais, s'inspirant de la fabrication du *battik* véritable, imaginèrent des dessins fort originaux pour étoffes d'ameublement en laine, soie, velours, etc. La caractéristique du genre, c'est-à-dire les veines colorées, prédominent toujours dans ces dessins.

La section hollandaise renfermait des tentures murales fort intéressantes de la maison Uytterwijk et C^o, Arts et Crafts, de la Haye, qui s'est spécialisée dans cette branche.

Enlevages sur indigo. — Le procédé si ingénieux de Camille Kœchlin sert toujours à produire des enlevages colorés sur bleu cuvé. Nous rappellerons brièvement que ces enlevages sont des couleurs à l'albumine, renfermant un chromate alcalin, et des poudres colorées capables de résister aux acides : vert Guignet, vermillon, etc. Les pièces sont passées au large dans une cuve remplie d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique.

L'acide chromique, mis en liberté, détruit l'indigo en même temps que l'albumine coagulée empri-sonne le colorant.

Il est essentiel, pour la production du blanc, de ne pas appliquer plus de chromate que n'en exige la

destruction du bleu. Car celle de la fibre transformée en oxycellulose suivrait et se ferait sentir aux premiers lavages chauds ou alcalins, ainsi que l'a observé et établi M. P. Jeanmaire. Comme on n'est pas maître absolument de parer à ce danger, il est prudent d'ajouter à la cuve d'acides des corps organiques sur lesquels se portera l'action de l'acide chromique en excès, mélasses, glycérine ou alcool.

De nombreuses tentatives ont été faites dans le but de ronger le bleu cuvé et de fixer en même temps, sur le tissu, de l'alumine en vue d'une teinture ultérieure en alizarine (rongeant rouge sur bleu cuvé).

On peut citer un enlavage de M. F. Binder au bromure et au bromate de potassium additionné de sulfate d'alumine, qui provoque le déplacement du brome au vaporisage et entraîne, avec la destruction du bleu, la fixation d'alumine.

Mais le plus intéressant de ces enlavages, qu'on peut donner comme type de procédé raisonné, est celui de M. Ch. Brandt. La couleur pour rouge se compose de chlorate d'alumine à 15° B^e épaissi au bain-marie à l'amidon grillé. On y ajoute par litre 200 grammes de bromure de sodium, 25 grammes de sulfure de cuivre et 25 grammes d'iode de potassium. Le sulfure de cuivre, comme pour le noir d'aniline, provoque la décomposition de l'acide chlorique, en composés moins oxygénés du chlore, qui donnent lieu, avec le bromure de sodium, à la production de brome et d'acide hypobromeux. L'iode de potassium sert à précipiter à l'état insoluble les sels de cuivre solubles qui se forment dans la couleur par l'oxydation du sulfure, et entraînerait sa décomposition prématurée. La réaction se fait par un court vaporisage d'environ 2 minutes.

Un procédé d'enlavage, qu'on pourrait presque qualifier d'universel, car il s'applique à quantité de colorants, a été découvert, en 1887, par M. P. Jeanmaire, mais publié seulement en 1889.

La couleur d'impression, du moins pour le blanc, consiste essentiellement en chlorate de potasse, ferriocyanure de potassium et acide citrique ou tartrique. On passe les pièces dans le petit appareil à vaporiser de Mather Platt. Cet enlavage présente l'avantage de ne pas donner lieu à la formation d'oxycellulose. En ajoutant à cette couleur de l'albumine et des colorants insolubles, on obtient des enlavages colorés.

Ces mêmes couleurs peuvent s'employer comme rongeants sur couleurs basiques au tanin, sur unis bleu et vert d'alizarine au chrome, ainsi que sur tous les tons allant du gris au mode, obtenus avec des mélanges de diverses alizarines fixées avec des mordants de chrome. Enfin, une couleur aux chlorates d'alumine et d'ammoniaque, avec addition de prussiate rouge et de citrate, tartrate ou oxalate d'ammoniaque, détermine, sous l'action d'un court vaporisage, la destruction de l'indigo et la fixation de l'alumine destinée à être teinte en rouge avec l'alizarine.

Noir d'aniline. — Par son mode de génération, sa solidité vis-à-vis des agents physiques et chimiques, par les recherches ingénieuses qu'il a suscitées, le noir d'aniline peut être considéré comme le plus intéressant et le plus important des colorants artificiels.

En impression, on continue à employer le noir au sulfure de cuivre, dont M. Ch. Lauth établit la formule en 1864. On jugera de l'importance de cette découverte par l'évaluation faite, en 1892, du nombre de pièces de 1 000 mètres imprimées avec cette couleur dans le monde entier. La production totale ne saurait être inférieure à 50 millions de pièces, représentant environ une valeur de deux milliards et demi de francs.

On sait que dans la couleur pour noir d'aniline le rôle des sels de cuivre est de former un chlorate peu stable dont la décomposition fournit des composés oxygénés inférieurs du chlore. Ceux-ci, en oxydant l'aniline, donnent naissance au noir.

Le vanadium jouit de la même propriété que le cuivre, et sa faculté de transformation est réellement extraordinaire, car il suffit d'en prendre 1/270 000 du poids du chlorhydrate d'aniline pour obtenir une couleur capable de donner du noir par oxydation. Les sels de vanadium sont près de quatre mille fois plus actifs que le sulfure de cuivre. Les noirs au vanadium sont employés au même titre et pour les mêmes usages que les noirs au cuivre.

Ces couleurs sont des noirs dits d'oxydation et se développent dans des étendages légèrement humides et chauffés vers 35°, où ils séjournent de 24 à 48 heures.

Cette méthode est d'une lenteur déplorable. Aussi l'a-t-on généralement abandonnée pour se servir de chambres d'oxydation à la continue, chauffées par des tuyaux à ailettes reposant sur le fond; la température à l'intérieur varie de 40° à 60°. L'appareil est muni de ventilateurs qui évacuent au dehors les vapeurs acides. Des cuves pleines d'eau, placées à la sortie du tissu, maintiennent une certaine humidité dans l'appareil. Les pièces y séjournent environ 20 minutes, et la production est approximativement de 3 000 mètres par jour.

M. Ch. Brandt préconise l'emploi d'un fort courant d'air chauffé à 60° et contenant des traces de vapeur. Avant de sortir de la chambre d'oxydation, les pièces passent, dans son système, entre trois tuyaux percés de petits trous qui débitent l'air chaud.

Elles subissent ainsi une sorte de lavage sec, en même temps que l'atmosphère de l'appareil se trouve renouvelée.

Après l'oxydation les tissus ont une teinte vert foncé qu'un chromage fait virer au noir. Le bichromate de soude, qui est meilleur, a remplacé pour cet usage le bichromate de potasse. On finit le noir par un savonnage bouillant.

C'est par cette méthode que l'on fabrique sur tissus fins les noirs unis, ne déchargeant pas au frottement, souples et susceptibles d'acquiescer un beau brillant. Nous l'avons vu appliquer dans les ateliers de MM. HANNART frères, à Roubaix, et de la BLANCHISSERIE ET TEINTURERIE DE THAON.

Le procédé en un seul bain s'emploie pour les gros tissus apprêtés et pour la bonneterie; la marchandise a le défaut de décharger beaucoup au frottement.

Les noirs d'aniline sont plus ou moins sujets à un grave inconvénient, le *verdissage*. Sous l'influence des vapeurs acides et en particulier de l'acide sulfureux provenant de la combustion du gaz d'éclairage,

les plis extérieurs des pièces prennent un ton verdâtre qui les rend invendables. On peut remédier à cet accident, mais non sans frais, en donnant un passage en savon ou en bain alcalin aux pièces qui ont verdi.

Le verdissage s'exerce tout spécialement sur les noirs dont l'oxydation n'a pas été poussée suffisamment loin.

Dès 1869, M. Ch. Lauth indiquait qu'il est possible de modifier à volonté la nuance du noir par une oxydation nouvelle, qu'on produira en faisant passer les fils ou les tissus teints dans une solution tiède ou bouillante de différents corps, tels que les sels de chrome, de cuivre, de fer, seuls ou associés aux chlorates, ferricyanure de potassium, chromates, etc.

Mais c'est seulement en 1876 qu'une méthode de suroxydation des noirs d'aniline, ayant pour but spécial de prévenir le verdissage, fut indiquée par M. P. Jeanmaire.

Elle consiste à soumettre le noir d'aniline, fini comme à l'ordinaire, à une oxydation acide dans un bain porté à une température supérieure à 75°. L'acide chromique, les sels ferriques acides, les chlorates en présence des sels de cuivre et du chlorhydrate d'ammoniaque, les chromates acides, les hypochlorites, etc., transforment le noir d'aniline ordinaire en noir inverdissable.

En 1892, M. Alb. Scheurer a établi expérimentalement deux principes concernant les moyens à employer pour rendre les noirs inverdissables.

Tout d'abord, l'addition du sel d'aniline à l'un des bains oxydants cités plus haut est indispensable pour transformer un noir verdissable en noir totalement inverdissable. En second lieu, tous les noirs, quelle que soit leur origine (sulfure de cuivre, vanadium, prussiate), seront rendus inverdissables par un passage d'une demi-heure à 85-90° dans ce nouveau bain oxydant, à condition toutefois qu'ils aient subi un passage préalable en bichromate de potasse suivi d'un lavage.

La composition du bain de passage est la suivante :

Eau	1 litre
Chlorure de cuivre cristallisé	3,12 gr.
Chlorate de potasse	0,88 »
Acide chlorhydrique	0,70 »
Aniline	0,60 »

Ce procédé doit pouvoir s'appliquer à la teinture des écheveaux, et nous semble sous ce rapport présenter une très réelle importance.

Au lieu de procéder par teinture, on peut opérer par voie de vaporisation. Cette méthode paraît devoir être surtout avantageuse pour le noir en pièces. Les tissus chromatisés, lavés et séchés sont plaqués avec :

Sel d'aniline cristallisé	10 grammes
Chlorure cuivrique	10 »
Chlorate de potasse	5 »
Eau	1 litre

et vaporisés, sans séchage, 2 minutes à 100°.

Outre les noirs dits d'oxydation, il existe des *noirs d'aniline vapeur*, dont le premier, indiqué en 1863 par M. Cordillot, renfermait du ferricyanure d'ammoniaque à la place de sel de cuivre. Cette couleur se décompose facilement par suite d'une réaction oxydante qui se produit déjà à la température ordinaire entre le ferricyanure et le chlorate de potasse. Mais elle acquiert la stabilité qui lui faisait défaut si l'on vient à remplacer le ferricyanure par le ferrocyanure.

Sous cette modification le noir vapeur se fixe facilement par un passage de 2 minutes dans le petit appareil à vaporiser de Mather et Platt. Il a trouvé surtout son emploi dans la fabrication de l'article fond noir d'aniline avec réserves colorées, imaginé par M. Prud'homme en 1884.

Des modifications et des perfectionnements successifs ont amélioré l'article primitif et en ont fait un des plus en vogue de l'industrie de l'indienne.

Par exemple, le tissu, avant d'être foulardé en bain pour noir d'aniline, peut être préparé en tannate d'antimoine. Les couleurs d'aniline basiques, épaissies et additionnées d'acétate de soude, se fixent alors par un simple vaporisation de 2 minutes.

L'oxyde de zinc seul permet aussi la fixation des couleurs d'aniline basiques. Il est probable qu'avec le prussiate jaune renfermé dans le bain pour noir, il y a formation de ferrocyanure de zinc, car M. F. Oswald a montré qu'on pouvait obtenir des enlèves colorés sur noir d'aniline en imprimant des solutions épaissies de couleurs basiques, contenant du sulfate de zinc et de l'acétate de magnésie destiné à réserver le noir.

M. Alb. Scheurer a utilisé la propriété dont jouit l'acide tungstique, de précipiter les colorants basiques sous forme de laques, à la manière du tanin.

On peut opérer de deux manières différentes. La première consiste à fixer sur le tissu de l'acide tungstique en foulardant en tungstate de soude, puis en acide sulfurique. On plaque en bain pour noir, on imprime des couleurs d'aniline additionnées d'acétate de soude, et on vaporise 2 minutes.

La seconde manière utilise directement le tungstate de soude comme réserve au même titre que le carbonate ou l'acétate de soude. Un passage en chlorure de baryum, après vaporisation, produit un blanc opaque au tungstate de baryte. Si l'on ajoute à la couleur au tungstate du bleu d'outremer, du vermillon, du chromate de plomb, etc., la précipitation du tungstate de baryte entraîne les couleurs plastiques dans la fibre et les y enrobe à demeure. On obtient ainsi des couleurs claires très éclatantes.

Elles ont été appliquées avec succès sur d'autres nuances que le noir pour produire l'article désigné sous le nom d'*opaline*.

Nous terminerons ce qui a trait au noir d'aniline en mentionnant une suite de procédés très ingénieux où cette couleur est mise en œuvre et qui sont dus à M. Pluzanski.

Un noir d'aniline au prussiate jaune est additionné de colorants directs et imprimé sur réserves alcalines, blanches ou colorées. Le noir ne se développe pas, mais le colorant qu'il renferme teint la réserve si elle est blanche, ou produit une conversion si elle est colorée.

Au lieu de colorants immédiats, le noir peut renfermer des colorants basiques. La réserve dans ce cas se compose de tartrate d'étain dissous dans le carbonate de soude, qui réserve le noir, fixe les couleurs basiques et ronge les couleurs diamine. En faisant l'impression sur un tissu teint en couleurs diamine, on obtiendra, comme effets accessoires, un blanc rongé et diverses conversions sur ce fond.

Colorants azoïques et nitrosés. — La fabrication des colorants azoïques, produits directement sur la fibre, qui, en 1889, était à ses débuts, s'est généralisée et a pris une grande extension. Les modes d'application se sont simplifiés et des genres nouveaux sont nés de la combinaison du procédé avec d'autres fabrications.

Le principe de la méthode est des plus simples. Le tissu motté en naphtolate de soude, puis séché, est imprimé ou foulardé avec un bain convenablement épaissi d'un dérivé diazoïque. Le développement de la couleur est presque instantané.

En unis, deux couleurs seulement sont employées couramment : le grenat de l' α -naphtylamine et le rouge de *p*-nitraniline sur β -naphtol. Ce dernier a remplacé le rouge de la β -naphtylamine, qui se sublimait trop facilement. L'orangé de nitrotoluidine présente aussi ce défaut. Le bleu à la dianisidine est trop sensible à la transpiration. Le rouge et le rose à la nitrophénétidine sont assez vifs et relativement solides, mais d'un prix trop élevé.

Les puces à la benzidine ont pris plus d'extension en impression qu'en teinture. La tolidine ne semble guère avoir trouvé d'applications.

En ajoutant de l'aminonaphtol au β -naphtol, on obtient un puce avec le diazoïque de la *p*-nitraniline (Dosne).

La préparation des dérivés diazoïques nécessite généralement l'emploi de la glace, bien que la pratique ait enseigné à suivre moins strictement les prescriptions indiquées au début.

C'est ainsi que la température du diazo de la *p*-nitraniline peut s'élever jusqu'à 20°, sans que le rouge en souffre sensiblement. Il est pourtant plus bleuâtre et plus solide au frottement quand la température est maintenue au-dessous de 10° (Saget).

On a cherché à rendre les dérivés diazoïques plus stables en les combinant à d'autres corps, sels stanniques et zinciques, sulfate d'alumine, etc.

La diazotation a même pu être totalement supprimée par la découverte des *nitrosamines*, modification tautomère des diazoïques que provoque l'action de la soude concentrée. Ces corps, vendus sous forme de pâtes, sont rendus légèrement acides au moment de l'emploi, et par ce traitement repassent à l'état de diazoïques.

Enfin les fabriques de matières colorantes sont arrivées à livrer les diazoïques, sous forme de poudres stables, tels que le nitrazol et les azophores rouge, orange, bleu et noir.

Pour éviter que les pièces préparées en β -naphtol ne s'altèrent, M. Caberti a conseillé l'introduction d'émétique dans le bain de β -naphtol. Cette précaution devient superflue si l'on a soin de maintenir les tissus dans un endroit frais, et surtout d'éviter l'action directe des rayons solaires.

On peut obtenir des enlèves blancs ou colorés sur les colorants azoïques, au moyen de divers agents : sel d'étain, sulfite de potasse, soude caustique ou tanin.

Ils s'impriment sur le tissu foulardé en naphtol, avant le passage en diazoïque.

Le plus usité est le sel d'étain, d'un emploi commode et sûr. Pour les enlèves colorés, le rongement renferme en outre des matières colorantes basiques, du tanin et de l'acide acétique.

Le procédé au tanin consiste à imprimer des couleurs au tanin sur tissu préparé en β -naphtol. Après séchage on vaporise 1 à 2 minutes, ce qui suffit pour fixer la couleur au tanin. On teint en diazoïque, lave, passe en émétique et savonne.

Ce procédé a pu être breveté en Allemagne par la maison Rollfs, bien qu'il diffère très peu de procédés antérieurs, dus à MM. Romann, Lauger et J. Kœchlin. Appliqué sur rouge *p*-nitraniline avec un bleu approprié, il imite à la perfection l'article bleu indigo sur rouge turc de MM. Schlieper et Baum.

Les enlèves sur colorants azoïques finis présentent des difficultés considérables. M. H. Schmid a résolu le problème d'une manière très satisfaisante, au moyen d'une couleur composée de sel d'étain, de citrate d'ammoniaque et d'acétine ou de dissolvants analogues.

L'indoïne et la naphthindone sont des colorants azoïques dérivés de la safranine. Ils donnent, fixés sur tanin, un gros bleu de nuance indigo. Le sel d'étain tout seul donne sur ce bleu un enlève rouge, par régénération de la safranine.

Le rouge *p*-nitraniline se prête à la fabrication des rouges enlève sur bleu d'indigo cuvé. On imprime sur bleu de cuve plaqué en β naphtol, une couleur renfermant du *p*-nitrodiazobenzol et du bichromate de potasse, puis on passe les pièces dans un mélange d'acide sulfurique et oxalique.

Si, au lieu de bichromate, on introduit dans la couleur du ferricyanure et du chlorate de potasse, et qu'on vaporise quelques minutes, on réalise le même enlève.

Ce sont là des applications de méthodes qui ont été exposées au chapitre de l'indigo.

La fabrication des couleurs nitrosées, produites directement sur la fibre du coton, ne remonte guère qu'à deux ans. Elles appartiennent au groupe des oxazines, dont les principaux représentants sont le bleu Meldola, la muscarine, la galloxyaniline, la prune et le bleu gallamine.

On avait échoué dans les tentatives qui avaient été faites, de les produire directement sur la fibre, jusqu'au jour où M. Ulrich, de la maison Meister Lucius et Bruning, trouva une solution pratique, qui consiste à introduire du tanin dans la couleur et à soumettre celle-ci à un court vaporisage.

La principale méthode pour produire les oxazines consiste à faire réagir le chlorhydrate d'une amine *p*-nitrosée sur un phénol. C'est cette réaction que l'on effectue sur le tissu même. On peut opérer de plusieurs manières :

1° Sur tissu préparé en sel de soude, on imprime un mélange d'acide acétique, de sel de nitroso, de phénol et de tanin. On sèche, vaporise 2 minutes au petit Mather et Platt, passe en émétique, lave, savonne et chlore ;

2° Sur tissu préparé en phénol, on imprime la couleur renfermant le sel de nitroso et les autres ingrédients. Cette méthode sert surtout quand on veut associer les couleurs azoïques aux couleurs nitrosées, et se pratique sur β -naphthol.

Les uns se produisent en foulardant le tissu dans un bain renfermant les éléments constitutifs de la couleur oxazinique, séchant et vaporisant quelques minutes.

Les enlevages blancs s'impriment sur le tissu foulardé, avant le vaporisage, et renferment soit du sel d'étain, soit un sulfite alcalin : les enlevages colorés s'obtiennent en introduisant des colorants d'aniline basiques dans l'enlevage blanc.

Ce sont surtout des bleus, ressemblant au bleu d'indigo cuvé, que l'on obtient par ce procédé. Néanmoins, en variant la base nitrosée et le phénol, en employant les extraits de bois jaune et de campêche, on arrive à des nuances violettes, grenat, brunes, olives et noires.

4° *Colorants teignant directement le coton.* — Ces colorants se divisent en deux grandes classes, les colorants bisazoïques et les colorants sulfurés.

Les premiers, dérivés de diamines et en particulier de la benzidine, prennent le nom de couleurs diamine ou de benzidine. Ils reçoivent aussi les dénominations de colorants directs, immédiats ou substantifs, qui doivent rappeler leur faculté de teindre le coton sans mordants.

Les premiers représentants de cette classe de corps remontent à 1883, mais leur propriété de teindre le coton sans mordant ne fut observée par Böttiger qu'en 1884.

Quant aux colorants sulfurés ou couleurs-sulfine, beaucoup plus récents, on peut leur attribuer comme précurseurs les cachous de Laval, de MM. Croissant et Bretonnière, qui datent de 1873.

En dehors de ces deux grandes classes de colorants, teignant directement le coton, on connaît quelques exemples de matières colorantes, à constitutions très différentes, telles que certaines indulines, la rhodamine 6G, le jaune soleil, l'orangé mikado, la canarine, etc., qui jouissent de la même propriété.

Colorants bisazoïques. — Les couleurs diamine, par la simplicité de leur mode d'application, ont révolutionné la teinture du coton, et spécialement celle des écheveaux. Le colorant dissous dans l'eau est additionné de savon ou bien d'un sel alcalin, carbonate ou phosphate : on ajoute parfois du sel marin ou du sulfate de soude, destinés à diminuer la solubilité du colorant et à favoriser la teinture. La résistance des colorants directs au lavage, au savon, au fer chaud, à la lumière et aux acides est très variable. Les jaunes comptent généralement parmi les plus solides, certains gris aussi. Les gris au campêche ont été remplacés par des colorants directs, tels que le benzobleu noir, le gris diamine, etc. La plupart des couleurs benzidine résistent beaucoup mieux à la lumière quand on les traite à chaud par une solution de sulfate de cuivre, auquel on ajoute parfois du bichromate de potasse. Il faut tenir compte de la modification de la nuance qu'entraîne assez souvent cette opération.

Une propriété curieuse des couleurs diamine est celle qu'elles possèdent d'attirer et de fixer les colorants basiques. Elle est utilisée en teinture pour remonter certaines nuances ou leur donner de la fleur.

Les enlevages se pratiquent facilement sur les colorants bisazoïques au moyen d'acétate d'étain seul, ou additionné de tanin et d'un colorant basique. La réaction se fait par un vaporisage de courte durée.

Plusieurs de ces colorants, par suite de la présence de groupes amido libres, peuvent être diazotés et combinés sur la fibre même avec des phénols, des amines ou leurs dérivés sulfonés.

Ce procédé fut trouvé, en 1888, par A.-G. Green pour la primuline. Il s'est généralisé depuis pour l'obtention de bleus marine et de gros bleus ou de noirs, beaucoup plus solides que les colorants de même nuance dont ils dérivent.

Pour les bleus, on teint, par exemple, en bleus diaminogène, azodiamine, etc., comme à l'ordinaire. Puis on passe la marchandise à froid dans une cuve en bois renfermant 2 à 3 kilogrammes de nitrite de soude et 8 à 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique pour 100 litres d'eau. La durée du passage varie de un quart d'heure à une demi-heure. On rince et passe en bain de développeur, β -naphthol, naphtylaminéther, amidodiphénylamine, etc. Dans bien des cas, ces bleus servent à remplacer l'indigo. On peut les remonter avec des bleus basiques, qui leur donnent de la fleur.

Pour les noirs on emploiera le noir diaminogène, le noir diazoéthyle, etc., et après diazotation on développera en β -naphthol, *m*-toluylène-diamine, résorcine, β -naphtylamine seuls ou mélangés. Le ton du noir varie avec la nature des développeurs employés.

Le prix de revient de ces noirs est à peu près le triple de celui du noir d'aniline, mais ils ne verdissent pas, supportent bien, comme les bleus d'ailleurs, les lavages et le savon, et enfin n'altèrent nullement la fibre.

Le nombre des colorants diamine est trop considérable pour qu'il nous soit loisible de citer même les plus usités. La gamme entière des couleurs se trouve actuellement représentée.

On n'attend plus des colorants de cette classe naissant chaque jour que les qualités de solidité, qui manquent encore à leurs aînés. Que ce desideratum soit rempli et leur rôle en teinture deviendra absolument prépondérant.

Colorants sulfurés. — Le premier des colorants sulfurés importants, le noir Vidal, a été lancé, en 1894, par la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, à qui l'on devait déjà la fabrication industrielle des cachous de Laval.

La teinture du coton au moyen de ce colorant ou de ses congénères s'effectue avec addition de sulfure de sodium, de sel de soude, de sel marin et de sulfate de soude.

Les colorants sulfurés s'oxydant facilement à l'air, et donnant alors des produits insolubles, il est de la plus haute importance que, pendant la teinture, les écheveaux ou les pièces restent noyés dans le bain de teinture. La marchandise doit être exprimée ou chevillée rapidement, et aussi chaude que possible.

Après lavage on lui donne un passage oxydant en chlorure de cuivre, additionné de bichromate de potasse, durant une 1/2 heure à 1 heure, à environ 90°. Il est bon, pour parachever l'oxydation, de rincer à fond et d'exposer la marchandise de 6 à 12 heures à l'air chaud et humide. Après ce traitement on savonne et acide à l'acide acétique.

La préparation de la fibre au moyen d'oxydes métalliques ou de sels métalliques et de tanin donne en teinture des nuances plus foncées. On obtient en particulier d'excellents résultats en mordant le coton au tanin et au pyrolignite de fer, ou en précipitant sur la fibre du bioxyde de manganèse.

Les principaux colorants de cette classe sont les noirs Vidal et Saint-Denis, noir et bleu immédiats, noir, brun, vert olive et jaune Katiguènes, les thiocatéchines, le vert italien, etc.

Ces couleurs sont détruites par le chlore, mais résistent bien au savonnage, à la lumière, au frottement, et n'altèrent pas la fibre. Pourtant on a observé dans certains cas un affaiblissement, qui doit provenir de la présence de soufre très divisé ou de celle de sulfure de cuivre. Dans des conditions d'humidité particulières, le premier donnerait de l'acide sulfurique, qui brûle le coton; le second, en passant à l'état de sulfate de cuivre, servirait de véhicule à l'oxygène de l'air et déterminerait ainsi indirectement l'attaque de la fibre.

M. Henri DUCHEMIN fils, de Laval, s'est fait une véritable spécialité de la teinture sur écheveaux au moyen des colorants sulfurés. Dans sa vitrine figurait également une collection très intéressante de teintures en couleurs diamine, faites systématiquement avec les produits de cette classe les plus résistants à l'air, à la lumière et aux lessives.

5° *Couleurs à fixateurs mécaniques et plastiques.* — Les couleurs à l'albumine, qui jouaient autrefois un rôle important dans l'impression des tissus de coton, sont bien déchues aujourd'hui, et ne s'emploient plus guère que pour les rongeants colorés sur bleu cuvé et noir d'aniline, les doublures et certains genres spéciaux, comme les envers couleurs pour ombrelles.

Une résistance suffisante à la pluie, ainsi que la solidité à la lumière, sont les qualités requises pour ce dernier article. Les couleurs à l'albumine, composées au moyen du vert Guignet, du bleu outremer, du gris au noir de fumée et du mastic à l'ocre jaune, les possèdent toutes les deux.

Elles sont plaquées au rouleau mille-points en deux ou trois passages pour chaque face du tissu, en ayant soin de ne pas donner trop de pression, pour éviter que les couleurs ne traversent. Puis on vaporise au petit appareil de Mather et Platt.

Ces articles admirablement exécutés figuraient dans l'Exposition de la BLANCHISSERIE ET TEINTURERIE DE THAON.

Au lieu de vaporiser les couleurs à l'albumine, on peut utiliser la propriété que présente ce corps, de se coaguler sous l'action des vapeurs d'aldéhyde formique. La gélatine a été aussi employée dans ces mêmes conditions comme fixateur plastique.

Nous nous bornerons à rappeler que la viscose peut remplacer l'albumine et servir comme elle à la fixation mécanique des pigments insolubles.

L'enluminage des tissus au moyen de *poudres métalliques* a eu, ces dernières années, un certain succès. Jadis on imprimait le tissu avec un épaississant convenable ou avec un vernis, qu'on saupoudrait de poudre métallique.

Actuellement on préfère imprimer à l'aide de rouleaux à gravure profonde les poudres métalliques épaissies. Les épaississants en usage sont l'albumine, la caséine, une solution de laque dans l'alcool méthylique et surtout une solution de caoutchouc, de vernis copal et d'huile de camphre dans l'huile de naphte.

Il n'est certes possible de produire des impressions métalliques en relief plus profondes et mieux modelées que celles de MM. LEGRAND frères. Ces industriels arrivent à des résultats remarquables, au moyen de planches en cuivre de très grandes dimensions, gravées en creux soit au ciseau, soit au burin, qui permettent, par d'habiles ciselures, d'obtenir des effets de demi-teinte.

L'impression s'applique principalement sur drap et sur velours d'Utrecht, et se fait au moyen de presses hydrauliques d'un modèle particulier, dont les plateaux sont chauffés à la vapeur. Etoffes d'ameublement, tapis, tentures décoratives, chasublerie, etc., telles sont les principales branches où le procédé de MM. Legrand frères trouve des applications aussi riches que variées.

M. A. Schlumberger a réalisé la métallisation de la surface gaufrée des tissus en y appliquant un mélange de caséine ammoniacale et d'aluminium en poudre, au moyen d'un rouleau élastique en gélatine et glycérine, tel que celui qui sert aux typographes pour encrer les caractères d'imprimerie. On peut, pour varier les effets, colorer la composition métallique au moyen de couleurs d'aniline.

Vaporisation. — En raison de la tendance qui domine toutes les industries et les pousse à rechercher la rapidité et la continuité dans la production, les articles dits *vapeur* prennent de jour en jour plus d'importance et tendent à supplanter les articles teints.

Les appareils de vaporisation et l'étude des meilleures conditions pour leur fonctionnement présentent donc un intérêt considérable.

Le petit appareil continu à vaporiser de Mather et Platt rend toujours les plus signalés services. Sans lui, certaines fabrications telles que le noir d'aniline rongé et enluminé, les rongeurs à la soude sur tanin, les rongeurs au ferricyanure et au chlorate de potasse, etc., n'auraient pas vu le jour ou n'auraient pu s'exécuter. Elles nécessitent en effet un court vaporisation de quelques minutes, que seul réalise le dispositif de la petite cuve de Mather et Platt.

Les grands appareils à la continue se répandent aussi. Dans celui des mêmes constructeurs, les tubes en laiton qui supportent les plis des pièces ne restent pas à demeure dans la cuve, mais en sortent en même temps que les pièces vaporisées. Il faut donc les chauffer avant de les introduire dans la cuve, pour éviter les condensations qui se produisent parfois malgré cette précaution.

Aussi a-t-on cherché à parer à cet inconvénient en construisant des appareils dont les tiges de suspension sont inamovibles.

Nous citerons l'appareil Rémy, où chaque maillon de la chaîne sans fin est muni d'une bielle en bronze, dont le tourillon porte le tube creux en laiton, chargé de recevoir la marchandise à vaporiser. Chaque bielle saisie par un tourniquet vient à son tour renverser une tringle sous le tissu, et détermine la formation d'un pli.

La SOCIÉTÉ ALSACIENNE DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES exposait dans la Classe 78 un appareil à tringles de suspension inamovibles, où la formation des plis du tissu est de la plus grande simplicité.

Les tissus appelés par deux rouleaux en bronze chauffés passent entre deux roulettes serrées l'une contre l'autre par un ressort, et dont la génératrice de contact se trouve dans le plan vertical médian, passant entre deux baguettes de suspension. Ces roulettes sont mises en communication directe avec un disque transversal, qui se trouve appuyé sur le tissu suspendu à la baguette précédente. Par suite du mouvement des chaînes portant les baguettes, le disque s'échappe, à un moment donné, pour se poser sur la baguette de suspension suivante. Par ce déplacement brusque, le tissu a été suspendu contre la baguette qui se présente après, et les deux roulettes amènent alors le tissu entre deux nouvelles baguettes, et ainsi de suite. Le disque retient les tissus sur la baguette jusqu'à ce que le pli soit complètement formé.

Un perfectionnement important a été apporté aux cuves de vaporisation par la maison Scheurer, Rott et Cie, en 1878. Malgré cette date éloignée, il ne nous semble pas déplacé d'en parler ici, car il n'a été divulgué et publié que récemment.

Il consiste à faire pénétrer la vapeur dans les cuves par leur partie supérieure. La vapeur se répand également dans l'appareil; l'air plus froid et plus dense s'écoule par le bas comme un liquide, et quand la vapeur se dégage par l'orifice inférieur, on peut en conclure que la purge de l'atmosphère primitive est réalisée. La différence de température observée, pour une hauteur de 1 mètre, est d'environ $\frac{1}{3}$ de degré.

Pour que la vapeur soit saturée, à pression et à température constantes, on produit, au moyen d'un régulateur Giroud, la détente de la vapeur prise sur une chaudière à pression variable, et on la fait barboter dans un détendeur de grande capacité à moitié rempli d'eau.

La détermination du degré hygrométrique de la vapeur, combinée avec l'observation de la température, suffit à définir les conditions du vaporisation et à vérifier si elles sont normales.

M. Rosenstiehl avait, en 1874, tiré parti dans ce but des propriétés hygroscopiques du coton. Partant de ce principe, M. Dorian a imaginé, dans ces derniers temps, une balance dont un des fléaux, portant un poids connu de coton, est placé dans la cuve de vaporisation, tandis que l'autre fléau restant au dehors permet à tous les instants d'établir par pesées les variations de poids du coton.

Cet appareil pourra de plus servir à résoudre divers problèmes relatifs aux propriétés des fibres textiles, et grâce à lui, M. Alb. Scheurer a déjà établi qu'il existe pour chacune d'elles, coton, lin, jute, soie, laine, une capacité fixe de saturation qui reste constante dans la même atmosphère de vapeur dès que l'équilibre s'est une fois établi.

Savonnage continu (système Rémy). — Après le vaporisation, les tissus doivent subir des lavages et des savonnages destinés à éliminer l'épaississant et l'excédent de mordant et de couleur dont ils sont chargés.

Depuis nombre d'années ces opérations se font à la continue. Les tissus sont soumis à l'action de l'eau de savon projetée contre eux, combinée avec le frottement de baguettes, augets ou roulettes, qui agissent plus ou moins énergiquement.

Dans la nouvelle machine présentée par la SOCIÉTÉ ALSACIENNE DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES, l'action mécanique s'obtient au moyen de tambours à roulettes animés d'un mouvement de rotation, et faisant environ 150 tours à la minute. Autour de chacun de ces tambours est disposée une série de roulettes, fixées dans des supports à coulisses et à ressorts. Le cercle circonscrit aux premiers à un rayon légèrement plus grand que le cercle inscrit des roulettes fixes. Au passage de chaque roulette mobile contre ces derniers il se produit un choc; le tissu se trouve donc soumis sur toute sa largeur et par petites fractions se succédant parallèlement à une sorte de martelage très énergique.

Comme ce battage a lieu dans l'eau de savon, il en résulte une dissolution extrêmement rapide et plus complète que celles obtenues sur les machines similaires.

Teinture du coton en fils. — La teinture du coton en fils ou en écheveaux est étroitement liée à celle de la teinture en pièces, à laquelle elle emprunte la plupart de ses procédés; comme importance, elle surpasse de beaucoup cette dernière.

Il n'est pas sans intérêt de jeter un regard en arrière sur cette industrie, et de voir par quelles transformations elle a passé, pour arriver à sa situation présente.

Un distingué industriel, M. Paul Miray, de Darnétal, a bien voulu nous donner quelques renseignements sur l'évolution qu'a suivie la teinture dans la région rouennaise.

De 1840 à 1860, ce fut presque exclusivement le règne du bleu cuvé. Certains teinturiers, « les

rouginiers », ne faisaient que des couleurs à la garance, puis à la garancine, et produisaient des rouges andrinople, roses, lilas, fleur de pêcher et paliacats. D'autres spécialistes, « teinturiers en petites couleurs », teignaient des noirs et des bleus au campêche, des rouges et des roses au bois de Lima et de Sapan, auxquels il faut joindre quelques couleurs minérales, rouilles et chamois, jaunes et oranges de chrome, et enfin des cachous et des amaryllis au cachou et au santal moulu. Ces mêmes teinturiers faisaient également un peu de chinage à la planche, avec des couleurs aux bois.

De 1860 à 1870, les couleurs d'aniline, fuchsine, violet de Paris, vert lumière, révolutionnèrent le métier de teinturier.

A partir de 1870, le noir d'aniline au bichromate de Stalars, les rouges d'alizarine aux sulfoléates, les colorants basiques nouveaux, bleu méthylène, vert malachite, auramine, indulines, rhodamine, les colorants azoïques faits directement sur la fibre et enfin les couleurs directes s'imposèrent à leur tour.

Les teinturiers en garance et en indigo durent fermer leurs portes et disparurent. Seules subsistèrent les maisons qui se décidèrent à faire tous les genres.

Actuellement les vieilles fabrications deviennent chaque jour moins en faveur.

La teinture des écheveaux en noir d'aniline est d'une manière générale en voie de décroissance. A partir de 1869, elle avait fait une concurrence désastreuse au bleu indigo considéré jusqu'alors comme la teinture bon teint par excellence, aux noirs campêche, aux cachous, et cela pendant une période de temps qu'on peut évaluer à vingt-cinq ans.

A Rouen on teint presque exclusivement à froid, alors que dans le Nord, on ne teignait qu'à chaud. Les noirs à froid offrent des tons bleuâtres ou violacés qui, au tissage, colorent les blancs d'une façon avantageuse, en les azurant et en donnant à la marchandise un reflet fort apprécié des acheteurs. Les noirs à chaud, quoique inverdissables, sont sans aucune valeur dans l'article rouennerie, à cause de leur aspect terne et de leur manque de brillant.

L'indigo est aussi fort délaissé et a été remplacé en grande partie par les bleus diamminogènes diazotés et certains beus directs.

Il n'y a pas à se le dissimuler. Les couleurs directes ou de benzidine ont pris une telle importance, qu'elles semblent devoir, malgré tous leurs défauts, devenir d'un usage universel. Le jour où l'on aura trouvé des colorants de cette classe, absolument solides aux agents physiques et chimiques, la teinture simple, idéale pour ainsi parler, qui ne nécessite ni mordantage, ni opération compliquée, sera devenue une réalité.

La production journalière de cotons teints en écheveaux dans la région rouennaise serait d'environ 16 500 kilogrammes.

Le *chinage* ou impression sur écheveaux se fait au moyen de rouleaux gravés; le nombre de couleurs peut aller avec une machine du système Barbay jusqu'au chiffre de cinquante-deux. A partir de 1890, les chinés devinrent très à la mode et entrèrent dans la confection de presque tous les tissus. C'est en Angleterre que les tisseurs français devaient se fournir de chinés, ce genre étant peu cultivé sur place. En présence d'une demande toujours croissante, cette industrie s'est largement développée et a acquis une grande perfection.

Nous citerons M. Paul MIRAY, de Darnétal, dont la vitrine renfermait des spécimens de chinés des plus variés; MM. LECŒUR frères, de Bapaume, qui, pour la teinture des écheveaux, le mercerisage et le chinage, ont acquis une juste réputation; et enfin MM. H. DUCHEMIN et fils de Laval, qui appliquent, pour ce dernier article, des laques au tanin et à l'émétique de couleurs basiques, en les fixant à l'albumine. On obtiendrait ainsi des chinés solides au lavage et aux lessives alcalines, ne dégorgeant pas dans le blanc.

La maison POIRER frères et neveu, qui teint les laines peignées et filées pour bonneterie et tapisserie, les cotons filés, etc., pratique le similisage, mérite une mention toute spéciale pour la régularité et la perfection de ses produits.

La SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE COTONS À COUDRE, à Paris, importante maison formée par la réunion des établissements Cartier-Bresson et F. Suzor, présentait une collection étonnamment variée, en pelotes, bobines, cartes, écheveaux, etc., de cotons à coudre, broder, crocheter, tricoter, repriser, marquer, etc., ayant subi les opérations du blanchiment, de la teinture, de l'apprêt, du mercerisage, du glaçage, etc.

La maison WARDLE AND DAVENPORT, à Leek (Staffordshire), exposait des fils de coton teints, en particulier des chenilles et des cotons mercerisés.

Parmi les constructeurs de machines à laver, teindre, cheviller, lustrer, etc., les écheveaux, nous citerons MM. BUFFAUD et ROBATEL, de Lyon, et les ATELIERS DE CONSTRUCTION BURCKHARDT, de Bâle, également renommés pour la construction soignée de leurs machines.

M. F. DEHAÏTRE, de Paris, avait exposé une machine à teindre les écheveaux, système Caron-Dehaître perfectionné. C'est un outil essentiellement pratique, qui se distingue des systèmes connus par une grande simplicité d'organes, reproduisant mécaniquement toutes les opérations de la teinture à la main.

Quelques données statistiques, concernant l'état actuel de l'industrie de l'impression et de la teinture du coton, pourront ne point paraître dépourvues d'intérêt.

En 1889, la France possédait 90 machines à imprimer; elle en a présentement 197, débitant chacune en moyenne 10 000 pièces de 100 mètres par an. La production des tissus de coton imprimés a donc plus que doublé dans l'espace de dix ans.

Le nombre total des machines à imprimer dans le monde entier serait de 2 686, dont 888 pour la Grande-Bretagne, 412 pour la Russie, 389 pour les Etats-Unis, 225 pour l'Autriche, après laquelle vient immédiatement la France. Nous occupons donc le cinquième rang, avec 7 % du total des machines existantes.

198 RAPPORT DE M. PRUD'HOMME A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

L'exportation des tissus de coton dans les colonies françaises prend une importance de plus en plus grande depuis dix ans, et notamment depuis l'application stricte de nos tarifs douaniers à Madagascar.

Voici quelques chiffres relatifs à l'importation et à l'exportation de la France en tissus écrus, blancs, teints et imprimés, pendant les années 1897, 1898 et 1899 :

EXPORTATION		
	kilogrammes	francs
1897	19 207 628	54 344 134
1898	22 151 469	59 413 584
1899	29 522 000	80 990 244

IMPORTATION		
		francs
1897		7 579 279
1898		5 919 386
1899		5 456 580

Les exportations pour nos colonies, Sénégal, Indo-Chine et surtout Madagascar, pour 1897 et 1899, ont donné en kilogrammes :

	Ecrus	Teints
1897	116 797 kilogr.	119 584 kilogr.
1899	1 827 600 »	1 208 000 »

Une progression croissante si rapide est tout à fait digne de remarque.

L'impression et la teinture du coton étaient fort brillamment représentées dans la Classe 78, par les maisons KEITTINGER et fils, LAVEISSIÈRE et CHAMONT, STACKLER et fils, GARTSIDE et Cie, BESSELIÈVRE fils, pour la région de Rouen. M. Besselièvre avait en outre, dans la Classe 70 (Ameublement), une exposition spéciale de meuble à la planche et au rouleau qui a fait l'admiration des connaisseurs.

Pour Lyon, nous avons à citer MM. GILLET et fils et la SOCIÉTÉ LYONNAISE DES IMPRIMEURS SUR ÉTOFFES.

Tout comme cette dernière, la SOCIÉTÉ ARTISTIQUE POUR LA DÉCORATION DES TISSUS, à Suresnes, compte une partie de sa production en impressions de meubles à la main, sur velours et tissus jute et coton. Elle imprime en outre à la perrotine des châles de laine pour la Tunisie et l'Algérie.

La maison BÉRINGER GUTH et C^{ie}, d'Épinal, fondée en 1881, compte 23 machines à imprimer et produit plus de 200 000 pièces par an. C'est donc la fabrique d'indiennes la plus importante de France. Construite d'après un plan mûrement réfléchi, outillée à la perfection, et dirigée énergiquement par M. Eug. Béringer, elle a conquis une situation prépondérante et, par, son exemple, excité l'émulation des maisons concurrentes.

Nous avons eu déjà l'occasion de nommer M. Ch. STEINER, de Belfort, dont les superbes rouges d'Andrinople ont une réputation absolument méritée.

L'Angleterre, si riche pourtant en fabriques d'indiennes et en machines à imprimer, ne comptait que deux exposants : MM. STEINER (F.) and C^o, justement renommés pour les rouges turcs, et MM. TURNBULL and STOCKDALE, qui présentaient des tissus de coton, de lin, de soie et des velours, imprimés à la machine ou à la main, pour ameublement et tous parfaitement réussis.

La maison MOTTE-BOSSUT fils et Mengers, de Roubaix, exposait une remarquable collection de velours coton, façon soie, dit *Velvets*, imprimés et teints en diverses nuances.

MM. JOLLY et SAUVAGE avaient exposé, en 1889, un genre nouveau de teintures murales en toile de jute écri, sur laquelle ils imprimaient au pochoir des dessins héraldiques. Depuis cette époque ils ont réalisé de grands progrès et impriment sur tous tissus, jute ordinaire et fantaisie, toile de soie moirée, peluche et laine « gobelins ». Les panneaux, pleins de goût et d'un sentiment artistique très prononcé, qu'ils exposaient, teints et imprimés à la gaude et avec diverses couleurs d'alizarine, avaient parfaitement résisté après sept mois d'exposition à l'action de l'air et de la lumière.

Dans la vitrine de M. LOSSERAND, on remarquait un genre d'impression assez spécial pour les habillements et décors de théâtre.

La maison H. DAVID et Cie, d'Arcueil, outre la teinture des écheveaux, pratique le blanchiment, la teinture et l'apprêt des tissus de coton, et en particulier la teinture du noir d'aniline en plein bain, pour tissus de confections. Cet établissement était, croyons-nous, le seul à exposer des tissus coton et laine mercerisés sous tension à la rame, et par conséquent restés lisses et sans crépage. Les nuances obtenues par teinture après cette opération se font remarquer par leur éclat et leur intensité.

Nous citerons enfin pour mémoire le Japon, où depuis deux ans se sont fondées deux manufactures d'impression au rouleau. Ce n'est encore qu'une illusion au berceau, mais qui, avec l'esprit d'entreprise des fabricants japonais, pourra grandir rapidement et dans un avenir peu éloigné opposer une digue aux cotonnades dont Manchester inonde leur pays.

IV. — TEINTURE DE LA LAINE

Les progrès réalisés dans cette industrie peuvent être attribués à trois causes principales : l'emploi de colorants nouveaux, doués de propriétés spéciales, l'amélioration des machines de tout genre, et l'application de traitements perfectionnés.

Il nous semble utile de préciser le premier point par quelques exemples.

Les couleurs *basiques*, dont le pouvoir colorant est très grand, ont joué autrefois un rôle important dans la teinture de la laine. Depuis quelques années elles se voient supplantées par les colorants *acides*.

Ceux-ci ont le grand avantage, par suite de leur propriété de teindre la laine en bain acide, d'offrir des conditions favorables à la conservation des qualités de la fibre. Par contre, à quelques rares exceptions près, ils ne donnent que des teintes peu solides au foulon.

Avec un nombre restreint de colorants acides, comme le bleu-carmin, l'alizarine saphirol, etc., le jaune indien, le jaune naphтол, le jaune de quinoléine, etc., l'azofuchsine, l'azogrenadine, les crocéines, etc., pour ne citer que quelques noms, on pourrait, par des mélanges convenables, arriver à nuancer presque à l'infini les lainages pour robes et confections. On arriverait au même résultat avec les couleurs d'alizarine acides, bleue, jaune et rouge.

La draperie en peignés elle-même, sans avoir abandonné les couleurs sur mordants, utilise fréquemment certains colorants acides, tels que les noirs naphтол, noir naphtylamine, noir Victoria, etc. Ces colorants ont l'avantage de laisser blanches les lisières en coton de certains tissus.

Les couleurs *phthaléines* (éosines, rhodamines) possèdent une extrême pureté de nuances et une remarquable vivacité. Aussi trouvent-elles leur principal emploi dans la teinture des fils et des articles de laine fantaisie.

Pour obtenir des nuances résistant au foulon, solides à la lumière et au frottement, on a toujours recours aux couleurs *sur mordants* (alazarines, bleu d'alizarine, noir d'alizarine, alazarines cyanines, etc.), qui se fixent soit à l'alumine, soit au chrome.

On peut effectuer les opérations du mordantage et de la teinture de trois manières différentes :

1° Mordancer la laine et la teindre ultérieurement ;

2° Fixer en une même opération le mordant et le colorant ;

3° Teindre avec le colorant, et le fixer ensuite au moyen de sels métalliques.

La première méthode, la plus ancienne, reste toujours la plus répandue.

La seconde sert surtout pour obtenir des tons clairs, car une partie du colorant s'unit au mordant dans le bain et ne concourt pas à la teinture.

La troisième méthode, qui est la plus économique, donne en outre les meilleurs résultats, comme solidité au foulon et douceur de toucher de la fibre. Elle s'applique en particulier aux *chromotropes*.

Le mordantage au chrome peut se faire au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique ; ce procédé a le défaut de communiquer à la fibre un toucher peu agréable. Le bichromate et le tartre fournissent un mordant un peu cher, mais qui se fixe très uniformément et donne des nuances bien égales.

Une méthode nouvelle et récente consiste à employer le bichromate et l'acide lactique avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre l'acide chromique en liberté. Dans ces conditions le bain de mordantage s'épuise presque complètement, ce qui permet la teinture directe avec lui.

Depuis quelques années, on a recommandé le mordantage au fluorure de chrome et à l'acide oxalique, au lieu de celui au bichromate. Les couleurs claires seraient avec ce mordant plus solides à la lumière qu'avec le bichromate. L'acide chromique qui reste sur la fibre dans ce dernier cas, réagirait à la lumière sur les colorants, qui seraient détruits plus rapidement.

D'après des documents qui nous ont été fournis très aimablement par M. le professeur Hummel, le mordantage au bichromate et à la crème de tartre remonte à 1840 et doit être attribué à Ch. Kober de Leeds. Une patente anglaise de 1855, de Th. Richardson, mentionne l'emploi simultané du tartre et de l'acide sulfurique avec le bichromate.

Nous ajouterons enfin que, dans un mémoire sur les applications du chrome, de 1853, Camille Kœchlin indique le mordantage de la laine en bichromate, avec le passage subséquent en sulfite de soude.

Des tentatives ont été faites pour la laine, comme pour le coton, dans le dessein d'enrichir la liste des mordants de nouveaux représentants. M. Gandourine en particulier a étudié récemment quarante-quatre éléments, en tant que mordants sur laine. Ceux qui manifestent le plus d'intérêt, comme intensité de nuance et comme solidité, sont l'alumine, le fer, le chrome, l'urane, le thorium, le titane, le tungstène, etc.

Nous clorons ce rapide examen des colorants sur laine, par celui des couleurs *benzidine*. Elles possèdent sur cette fibre une solidité à la lumière bien meilleure que sur coton. Quant à la solidité au foulon, elle est très supérieure à celle de la plupart des colorants acides ordinaires.

Mais leur principal emploi réside dans la *teinture des articles mi-laine* (laine et coton).

La teinture *en uni* des articles mi-laine était assez compliquée, quand on ne connaissait que les couleurs naturelles et les colorants acides et basiques, en tant qu'artificiels. On devait mordancer et teindre d'abord la laine, puis répéter les mêmes opérations sur d'autres bains pour le coton.

Les couleurs benzidine teignent à la fois les fibres animales et les fibres végétales, avec des différences d'intensité qui sont variables avec chaque couleur, avec la composition du tissu, la qualité des fibres et surtout la température à laquelle s'effectue la teinture. En général ces colorants tirent mieux sur laine à une température élevée et sur coton à basse température.

Par exemple, pour teindre *en un seul bain* on chauffe au bouillon le bain de teinture, monté avec du sulfate de soude à raison de 25 à 50 kilogrammes pour 100 kilogrammes d'étoffe et on laisse tirer environ pendant une demi-heure. Si la nuance de la laine est bonne et si celle du coton paraît trop faible, on arrête la vapeur et laisse le coton tirer dans le bain, pendant que celui-ci se refroidit lentement.

Il peut se faire que les couleurs benzidine soient, dans certains cas, incapables à elles seules de fournir pour la laine des nuances vives ou conformes à l'échantillon. Il faut alors avoir recours à l'addition d'un colorant acide, tirant bien sur laine en bain neutre.

Ce procédé de teinture en un seul bain n'est pas sans présenter d'inconvénients. On doit souvent faire subir à la marchandise une ébullition prolongée en sulfate de soude, qui énerve et affaiblit la fibre. Aussi, pour parer à ce danger, les teinturiers se résolvent parfois à scinder la teinture en deux temps et à teindre la laine en colorants acides comme à l'ordinaire, puis le coton en bain séparé, à basse température, avec des couleurs benzidines.

La teinture *en noir pour mi-laine* en un seul bain, malgré le reproche qu'on lui fait, de donner un toucher mou et chiffon à la marchandise, tend à se généraliser en raison des avantages qu'elle présente : nuances plus solides au frottement, résistance aux alcalis et aux boues alcalines, économie de travail et de temps. Les doublures, satinettes, alpagas, cachemires, étoffes mi-laine pour confections se teignent de plus en plus de cette manière, avec les noir mi-laine, noir Pluton, etc.

Le coton similisé s'emploie en grande quantité dans les étoffes de laine légère, pour produire des imitations d'étoffes mohair en laine pure ou de tissus mélangés, laine et soie. L'affinité du coton pour les colorants augmente très sensiblement par le mercerisage; d'autre part, la nuance du coton doit, pour produire l'effet de soie, rester plus claire que celle de la laine.

C'est là une double raison pour se servir de couleurs diamine et des colorants pour laine, qui tiennent tout spécialement sur cette fibre. Il est aussi indiqué, d'effectuer la teinture au bouillon et d'en prolonger la durée plus longtemps que d'habitude.

Un article très intéressant et très répandu est celui des tissus *mi-laine à deux couleurs*.

Il se fait facilement, en teignant en baigns séparés la laine au moyen de couleurs acides, et le coton au moyen de couleurs benzidine. On teint d'abord la laine au bouillon en présence de bisulfate de soude avec les colorants acides, qui laissent le coton presque blanc. Pour que la laine reste aussi indemne que possible, on teint le coton à froid ou à tiède, sous addition de sulfate de soude et d'une petite quantité d'alcali. Après teinture on rince à l'eau froide coupée d'un peu d'acide acétique, pour aviver les nuances.

Un cas particulier de cette fabrication est celui où, avant le tissage, le coton qui doit entrer dans la confection du tissu est teint en noir. On emploie dans ce but le noir diaminogène, qui diazoté après teinture et traité par un développeur donne naissance à un noir solide, capable de résister aux opérations de la teinture de la laine.

Le tissu mi-laine ainsi constitué se prête à la teinture de la laine, soit en noir, soit en toutes autres couleurs, et l'on obtient des nuances unies, glacées et double ton.

Appareils de teinture. — L'opération de la teinture proprement dite ne présente rien de particulièrement nouveau, en ce qui concerne la teinture des pièces, qui continue à se faire dans les cuves à traquet du vieux modèle ou au moyen de jiggers.

Pour certains articles très spéciaux, comme les *pochonnés* par exemple, il s'agit d'éviter les éraillures et la déformation du tissu. Nous signalerons l'appareil imaginé dans ce but et breveté par MM. CHAPPAT et Cie, de Clichy. Le tissu y est fixé sur des baguettes et reste immobile au lieu de tourner dans le bain. C'est celui-ci qui circule autour des plis du tissu, et par des contacts incessamment renouvelés détermine sans dommage pour l'étoffe une teinture égale et régulière.

La teinture de la *laine en mèches ou en bobines* se fait généralement au moyen d'appareils spéciaux, à circulation continue.

Les mèches convenablement dégraissées sont entassées dans l'espace compris entre deux cylindres concentriques, dont les parois latérales sont percées de trous, et y sont maintenues par un couvercle assez lourd, fixé au moyen d'une vis. Le cylindre du plus petit diamètre est ouvert par le bas et s'adapte sur le tuyau d'échappement d'une pompe rotative, destinée à opérer la circulation du bain colorant. Après avoir traversé la masse à teindre, celui-ci se déverse dans un réservoir où la pompe le reprend, pour recommencer le même jeu pendant le temps nécessaire à la teinture. On peut traiter ainsi 100 kilogrammes de matière à la fois (appareil Obermaier).

Cette méthode, entre autres avantages, présente celui d'éviter le feutrage de la laine. Elle peut s'appliquer aussi aux cotons bruts ou filés.

Pour la teinture des bobines, on les place dans des pots en cuivre de 0,80 m. de hauteur environ, où elles sont supportées à leur partie inférieure par une cloison perforée. A la partie supérieure du pot est ajustée par une fermeture à baïonnette une seconde cloison perforée, qui permet de maintenir en place la bobine en la comprimant légèrement.

Au-dessus de la batterie de pots de teinture règne une gouttière horizontale, dans laquelle une pompe déverse continuellement le liquide colorant, qui s'écoule dans chacun des pots; des vannes permettent d'en régler le débit. Les pots montés sur des axes à tourillons peuvent être renversés, de manière à changer le sens de la circulation et à favoriser l'égalisation de la teinture.

Une autre disposition d'appareil consiste à assembler toute une série de pots en revolver sur les parois latérales d'un gros tuyau, qui amène la liqueur colorante. L'appareil tout entier peut être élevé au moyen d'une grue et plongé dans le bain de teinture. L'extrémité du tube central est mise en relation avec une pompe, qui produit la circulation du liquide (appareil Obermaier).

La teinture sur bobines en appareils a permis d'employer dans certains genres des laines courtes, qui ne pouvaient auparavant être teintées en barques, en dévidant la bobine de peignage. Ces laines ayant trop peu de crochet tombaient dans les barques, s'y abîmaient et donnaient trop de déchets pour être utilisées pratiquement.

De plus, le peigné en général traité en appareils est beaucoup plus propre, et la laine se trouve beaucoup moins altérée, ce qui permet aux filateurs d'obtenir un fil plus régulier et des numéros beaucoup plus fins qu'avec les mêmes laines traitées par les anciens procédés.

MM. MONPIN et SAINT-RÉMY, d'Elbeuf, avaient présenté un assortiment de bobines de laine parfaitement bien teintées dans un appareil de ce genre.

Nous signalerons aussi l'importante maison Vve GAYDET ET FILS, de Roubaix, qui compte trente

appareils à teindre les laines en bobines. Elle a monté industriellement, une des premières, la teinture en appareils des laines peignées et a su appliquer les colorants d'alizarine en un seul bain pour la teinture de la draperie, procédé qui altère beaucoup moins la fibre de la laine que la teinture en deux bains.

Traitements des tissus de laine. — Les traitements des tissus de laine varient à l'infini, suivant les genres, les qualités, la destination et l'usage, et doivent être judicieusement appliqués, pour qu'on arrive à obtenir une marchandise aussi parfaite que possible.

Nous n'avons pas l'intention de les passer en revue, et nous nous bornerons à examiner rapidement quelques détails spéciaux.

Tout d'abord, les articles pure laine ou laine et soie, qui doivent être teints en nuances tendres et fraîches, sont au préalable décolorés par l'eau oxygénée. Les crèmes et blancs sont après cette opération blanchis à l'acide sulfureux.

MM. HANNART FRÈRES, de Roubaix, se servent dans ce but de solutions d'acide sulfureux, préparées au moyen de l'acide sulfureux liquéfié que l'industrie chimique livre dans des cylindres en fonte. On évite ainsi les émanations sulfureuses provenant des souffroirs qui, en se répandant parfois dans tout l'établissement, seraient susceptibles de produire des taches sur les pièces teintes en manutention dans les ateliers.

La tendance que manifeste de plus en plus l'industrie, de travailler rapidement et à la continue, trouve son application dans la disposition donnée aux machines, que l'on place souvent à la suite les unes des autres.

Le grillage, le dégraissage et le fixage en eau bouillante se font ainsi dans bien des cas, et les pièces se trouvent de la sorte traitées en écu par un seul passage et prêtes pour la teinture dans un espace de temps relativement très réduit.

Une machine à ramer, puis une machine à cylindrer, suivies d'appareils à broser, dosser et cartonner, constitue pour les apprêts une installation continue, analogue à la précédente.

Il ne faudrait pourtant pas croire que cette organisation à la continue doive s'imposer d'une manière générale et absolue. Elle est non seulement possible, mais avantageuse pour les articles de grande production. Pourtant il faut souvent y renoncer, en présence de la nécessité où l'on se trouve, d'intercaler des traitements spéciaux, variables avec l'immense quantité des tissus mis en œuvre.

Un traitement des tissus de laine très répandu est celui qui porte le nom d'*apprêt sublime*.

Il consiste à soumettre à l'action de la vapeur les tissus enroulés sur des cylindres percés de trous et serrés plus ou moins fortement. On varie la durée de ce vaporisation, ainsi que la pression de la vapeur, suivant l'effet qu'on désire obtenir.

Les rouleaux de pièces ainsi préparées sont adaptés sur une prise de vapeur spéciale ; admise par le centre du cylindre, la vapeur se répand au travers du tissu.

D'autres fois le rouleau est enfermé dans un autoclave, et la vapeur pénètre les pièces à la fois par l'extérieur et l'intérieur du cylindre.

Ce traitement donne un résultat tout différent de celui qu'on atteint avec le décatissage. Il fait pénétrer dans les fibres les produits employés pour le gommage et les y dissimule ; il fixe les torsions des fils et le grain du tissu, auquel il donne plus d'apparence et un meilleur toucher. Le décatissage a simplement pour but de ramener à sa longueur et à sa largeur normales le tissu qui sort de l'apprêt.

L'ensemble de la fabrication des tissus de laine de Roubaix, Tourcoing, de la Picardie, etc., peut se diviser en deux grandes classes : 1° les tissus dont la chaîne et la trame ont été teintes avant le tissage ; 2° les tissus teints en pièces après tissage.

La première classe comprend toutes les combinaisons qu'on peut obtenir par des effets de tissage avec la laine peignée et la soie, le coton et la laine peignée ou cardée, le coton mercerisé et la laine peignée, et les tissus d'ameublement soie et coton, soie et lin, coton et lin, coton ordinaire et coton similisé, coton et jute, etc.

Une des fabrications les plus importantes de cette classe est celle des tissus en laine peignée, soit que l'on mélange de la laine écrue et de la laine teinte pendant la préparation avant la filature, soit que l'on se serve du *procédé Vigoureux*.

Le principe de ce procédé consiste à mélanger mécaniquement par des étirages des rubans de laine peignée, qui ont été imprimés ou chinés avec une ou plusieurs couleurs.

L'impression se fait sur les rubans étalés et mis en nappe d'une épaisseur déterminée par un passage aux gill-box, ou bancs d'étirage de construction spéciale. Au sortir de cette machine, la nappe passe entre un rouleau garni de caoutchouc et d'un drap qui reçoit la couleur d'un fournisseur et un rouleau cannelé en relief qui produit l'impression. La surface de la partie imprimée varie de 15 à 90 %.

Après l'impression, sans être séchés, les rubans sont entassés dans une cuve à vaporiser ou pliés sur de petits chariots, qui sont introduits à la suite les uns des autres dans un autoclave et vaporisés de 1 heure et demie à 2 heures.

Le lavage qui suit le vaporisation est une opération très délicate, car si la laine n'a pas été suffisamment débarrassée des épaississants qui entrent dans la couleur et de l'excès de matière colorante, elle se comporte mal en filature, colle sur les rouleaux d'étirage et donne un fil irrégulier et cassant. Le lavage est suivi d'un séchage, qui se fait soit dans les chambres chaudes où la matière est introduite étalée sur des perches, soit par contact avec des tambours en cuivre chauffés à la vapeur.

Après le séchage la matière qui est en rubans passe aux gill-box. Cette opération a pour but de l'étirer et de réunir plusieurs rubans en un seul, qui se trouve mis en bobine à la sortie de la machine.

Par l'effet de l'étirage le parallélisme des sections imprimées se trouve détruit. Les fibres de la laine se déplacent les unes par rapport aux autres, et le ruban qui sort de la machine a l'aspect d'un mélange fait avec des fibres de laines blanches et teintées, juxtaposées, mais porte en plus le cachet particulier du « Vigoureux », qui donne un velouté et un pointillé impossible à obtenir autrement.

La maison Vve GARDET ET FILS, de Roubaix, qui compte dix-huit machines à chiner le « Vigoureux », produit annuellement jusqu'à 2800 000 kilogrammes, contre 18 000 kilogrammes en 1876, c'est-à-dire aux débuts. Ces chiffres montrent que toutes les difficultés ont été vaincues. La laine chinée se file facilement, et les nuances sont assez solides pour résister à l'air et aux plus forts traitements de la draperie.

Une nouvelle et toute récente création de la maison HANNART FRÈRES semble appelée au plus bel avenir. Désignée sous le nom de *teinture beige*, elle est obtenue directement sur tissu écri pur laine et imite parfaitement les tissus fabriqués en « Vigoureux ». Le mélange est suffisamment marqué pour pouvoir se comparer aux tissus teints, mélangés de laine blanche et de laine teinte.

Ce genre rentre dans la classe des *tissus teints en pièces*, qui comprend d'innombrables variétés. Nous passerons rapidement en revue les principales.

La fabrication classique des lainages écri pour robes en laine peignée (popelines, satins, armures, jacquarts et cheviottes) a grandement perdu de son importance depuis 1889. L'exportation, par suite du relèvement des droits d'entrée aux Etats-Unis, a sensiblement diminué.

Tous les teinturiers de Roubaix et de Paris teignent ce genre de tissus, tout particulièrement MM. HANNART FRÈRES, MOTTE et MEILLASSOUX FRÈRES, MOTTE-DELESCLUSE FRÈRES et Cie, EMILE ROUSSEL, LES FILS DE A. GUILLAUMET et Cie, etc.

Les tissus draperies en laine peignée ont pris un grand développement à Roubaix et à Tourcoing. En 1889 on importait encore d'Angleterre des quantités considérables de draperies en laine peignée. Aujourd'hui cette importation est devenue insignifiante. La majeure partie de ces draperies est employée en France; cependant depuis quelques années il se dessine un très sensible courant d'exportation.

Pour montrer le développement et l'accroissement de la draperie à Roubaix, nous citerons la maison MOTTE et BOURGEOIS, qui a fait pour ce genre, en 1899, un chiffre d'affaires de 3 540 000 francs, contre 1 650 000 francs en 1891.

Les établissements de MM. HANNART FRÈRES et de M. EMILE ROUSSEL, par la perfection de leur fabrication, concourent aussi à établir le bon renom de la draperie peignée française.

La draperie laine et coton et même pur coton pour les confections à bas pris mérite également d'être signalée.

Les satins et amazones en laine peignée, trame cardée, représentaient, en 1889, un article de peu d'importance. C'est aujourd'hui le plus grand article d'exportation, principalement pour l'Angleterre: il s'en produit annuellement 150 000 pièces environ, de 100 mètres en moyenne. Ce magnifique résultat est surtout dû aux efforts et à la fabrication impeccable de MM. HANNART FRÈRES.

On remarquait dans leurs vitrines des amazones de tous genres: amazones traitement brut, endroit drapé, traitement Sedan, ratinés boules ou ondulés, ou boules et ondulés, traitement Elbeuf endroit drapé court, etc.

Un genre de teinture sur tissus en laine cardée, dit en *nuances pastels*, mérite d'être présenté tout particulièrement, tant pour la délicatesse même de ses nuances, qu'à cause de leur difficulté d'exécution. Le principe qui préside à leur composition consiste à faire pénétrer dans le tissu de la craie en poudre, soit qu'on l'ajoute au bain de teinture, soit qu'après la teinture on passe les pièces en eau de craie.

Le corps opaque bouche les pores du tissu et lui communique un toucher velouté. Il donne aussi à la couleur un aspect de matité très particulier qui fait mieux ressortir la nuance. L'effet est comparable à celui qui se produit quand on mélange les outremers avec une proportion déterminée d'albâtre ou de tout autre blanc, dans le but de juger de leur valeur.

La vitrine de MM. HANNART FRÈRES, à Roubaix, ainsi que celle de MM. DRIN et Cie, de Courbevoie, renfermait des exemplaires très réussis de ce genre de teinture.

Les tissus d'ameublement en laine peignée, *granités et damas*, sont fabriqués à Roubaix et teints en majeure partie à Paris. Nous citerons en particulier MM. MAES ET FILS, de Clichy, qui teignent à peu près les neuf dixièmes de la production française en ce genre.

Les articles laine peignée et mohair (armures et jacquarts) n'existaient pour ainsi dire pas en 1889. Il s'en fait aujourd'hui environ 50 000 pièces de 100 mètres, dont la moitié sont teintées par M. E. ROUSSEL.

Le genre laine peignée et soie, en brochés et armurés, double teinture fond glacé, est teint principalement par MM. HANNART FRÈRES et LES FILS DE A. GUILLAUMET. Il permet de réaliser par teinture des effets de coloris analogues à ceux qu'on obtenait jusqu'à présent par la fabrication en tissé teint et de faire des articles riches à des prix relativement peu élevés.

Les silésiennes, chaîne soie grège et trame laine, tissées à Lyon pour l'article ombrelles, sont envoyées à Roubaix en quantité considérable pour y être teintées en double teinture opposée et apprêtées.

La teinture et l'apprêt des velours et peluches soie ou mohair sont pratiqués d'une façon remarquable par MM. A. DENIS et BENOIST, de Roubaix. Cette excellente maison a aussi puissamment contribué, par ses traitements spéciaux, au succès des velours et peluches de coton, lin, jute et ramie, qu'elle exécute, malgré les difficultés de la fabrication, en 1,30 m. de largeur.

Nous mentionnerons spécialement le traitement soierie grand teint, sur velours et peluche de lin, qui a contribué au succès de l'article et évincé la concurrence étrangère.

Les apprêts divers d'articles d'ameublement, le frappage, le rongage, l'impression à la planche sur velours et en particulier sur velours jute simple et double face, les traitements similisés sur tissu ameublement écriu en coton d'Amérique, donnant les mêmes résultats que sur coton Jumel, les traitements astrakan, etc., constituent les principales spécialités ou innovations de la maison.

Une autre fabrique de Roubaix, MM. SEGARD et VANACKÈRE FRÈRES, s'occupe avec succès d'articles d'ameublement, de teinture et apprêts de velours et peluches, analogues à ceux de MM. A. Denis et Benoist.

Pour clore cette énumération, nous mentionnerons encore le coton teint en couleurs primuline, qu'en 1889 déjà M. E. ROUSSEL avait habilement introduit dans les mélanges avec la laine écriue et qui permet de teindre cette laine en nuances quelconques, sans altérer celle du coton.

Enfin nous rappellerons toutes les combinaisons de coton ordinaire et de coton similisé, de laine peignée ou de mohair avec le coton ou le coton mercerisé, les effets de double teinture glacée, de coton réservé blanc, de crispé ou bouclé (pochonnés), qui ont été déjà indiqués lorsque nous avons examiné le rôle des colorants dans la teinture de la laine.

Une remarque s'impose, presque involontaire, après l'examen rapide qui vient d'être fait de la teinture de la laine. On est tout particulièrement frappé de constater le rôle qu'y jouent les autres fibres, surtout le coton et la soie. Il s'est produit en effet, depuis un certain nombre d'années, une sorte de fusion entre les teintures des différentes fibres, et c'est à Roubaix que le phénomène se manifeste avec le plus d'intensité.

Ce grand centre industriel, dont la fabrique a connu depuis cent ans des fortunes diverses, reste fidèle aux traditions de son histoire, et dans les heures de crise, qui pèsent parfois sur l'industrie de la laine, cherche une compensation dans le traitement des doublures coton, de la draperie et des robes coton. On peut dire, sans exagération, que Roubaix réalise en quelque sorte la synthèse de toutes les branches de la teinture en France, qu'elles se pratiquent à Lyon ou à Paris, à Reims, Sedan et Elbeuf, ou à Thion et Villefranche.

Nous avons eu la bonne fortune de visiter dans tous ses détails un des plus importants établissements de Roubaix, celui de MM. HANNART FRÈRES, où, sous l'habile direction de son chef M. Ed. Ribaucourt, se fabriquent les nombreux et remarquables articles qui furent présentés à l'Exposition avec tant d'art et de goût par M. A. Moullé, ancien industriel de Roubaix.

Chemin faisant, maintes occasions se sont offertes de citer les différentes maisons MOTTE, et la maison E. ROUSSEL. Nous nous garderons bien d'omettre MM. ERNOULT-BAYART FRÈRES, le plus ancien établissement d'apprêts de la région, qui depuis 1885 pratique aussi la teinture en pièces, et traite tous les genres de tissus robes et confections de la fabrication roubaisienne.

La teinture de laine pure ou mélangée se trouvait aussi brillamment représentée que possible dans la Classe 78, et aux noms que nous avons déjà cités, concernant plus particulièrement Roubaix, nous joindrons LES FILS DE A. GUILLAUMET et Cie, à Suresnes; CHAPPAT et Cie, et G. MAES ET FILS, à Clichy. La fabrique de Paris reste toujours sans rivale pour le bon goût des coloris, la pureté des nuances et le fini de la marchandise.

Pour montrer l'importance de la fabrique de Roubaix, nous donnerons quelques chiffres que nous devons à l'obligeance de M. E. Roussel.

La production annuelle de Roubaix et Tourcoing en teinture et chinage « Vigoureux » est d'environ 10 000 000 de kilogrammes en laine peignée et 500 000 kilogrammes en laine filée. Le premier chiffre se décompose en 6 500 000 kilogrammes pour la teinture et 3 500 000 pour le chinage.

Le nombre total des machines faisant le « Vigoureux » dans ces deux centres est de 40.

Pour les cotons, la production en teinture est d'environ 4 000 000 de kilogrammes dont 1 000 000 de noir d'aniline en plein bain, 500 000 de noir d'aniline par oxydation et 2 500 000 en toutes nuances.

Le chinage du coton peut être évalué à 100 000 kilogrammes.

Le jute, employé exclusivement pour les tissus d'ameublement, est compté pour 1 000 000 de kilogrammes.

Quant à la soie, on ne teint guère d'organsins, mais on teint environ 250 000 kilogrammes de chappe.

Le nombre des teinturiers et imprimeurs sur fils et tissus était de 39, et celui des apprêteurs de 17 au 31 décembre 1898, d'après les Archives de la Chambre de commerce de Roubaix.

L'industrie des tissus de laine procure aux teinturiers et apprêteurs de France environ 70 000 000 de francs de façons, dont 35 à 40 reviennent à Roubaix.

V. — TEINTURE ET IMPRESSION DE LA SOIE

De toutes les fibres textiles, la soie est sans contredit celle qui possède le plus d'éclat et de brillant. Ces qualités se retrouvent inaltérées après la teinture, et c'est sur la soie que les couleurs montrent toute leur fraîcheur et leur vivacité. Si l'on tient compte de l'affinité qu'elle présente, à un plus haut degré encore que la laine pour tous les colorants, elle peut être considérée comme réellement privilégiée.

Ces avantages mêmes excluent en quelque sorte l'immense variété de procédés, que les industries de l'impression et de la teinture du coton ont dû s'ingénier à trouver, pour compenser la pauvreté des affinités naturelles de cette fibre. Il existe pourtant quelques fabrications bien spéciales à la soie.

Nous citerons en particulier la teinture avec réserves grasses, qui s'emploient pour obtenir des dessins blancs sur fonds unis teints.

Ces réserves se composent essentiellement de résines, cire, stéarine, etc., additionnées de térébenthine, et n'agissent que mécaniquement. Pour empêcher les coulages, au sortir de l'impression les pièces sont saupoudrées de terre de Sommières et restent suspendues un certain temps, avant d'être livrées à la teinture ; celle-ci se fait à froid, en couleurs d'aniline.

Pour enlever la réserve grasse, on passe les pièces teintes, lavées et bien séchées, dans une cuve montée avec de la benzine. On les essore et les suspend à la chambre chaude, pour éliminer les dernières traces de benzine. Afin de mieux fixer les couleurs, on peut vaporiser après le passage en benzine.

Ce procédé reproduit dans ses lignes principales la méthode primitive des réserves à la cire de l'Inde, dont il a été question à la fabrication des battiks.

Comme la soie a beaucoup d'affinité pour les oxydes métalliques, on peut la mordancer facilement après l'application de la réserve grasse. Pour le noir, on foularde en rouille, c'est-à-dire en nitrosulfate de fer, et l'on teint en campêche, comme on le fait pour le coton.

Il est loisible de mordancer en alumine ou en chrome, par simple foulardage en acétate d'alumine ou de chrome et séchage. Un passage en craie, suivi d'un lavage, complète la préparation avant la teinture, qui se fait pour les couleurs d'alizarine, sur savon, à la température de 80°. On lave et savonne une ou deux fois pour purifier le blanc.

En dehors de la réserve grasse, qui n'agit que mécaniquement, il s'emploie aussi quelques réserves chimiques, par exemple le zinc en poudre et l'acétate d'étain. Le premier a été indiqué déjà, en 1864, par M. L. Durand, comme permettant, en raison de son pouvoir réducteur, de réaliser des enlevages sur couleurs d'aniline. En lui associant du bisulfite de soude, on constitue une nouvelle couleur à base d'hydrosulfite, qui jouit des mêmes propriétés. La décoloration se produit au vaporisage.

Ces réserves peuvent être colorées avec du bleu méthylène, de la safranine, de la phosphine, etc. On plaque le tissu en couleurs benzidine, vaporise et lave. Elles peuvent aussi être utilisées comme enlevages sur pièces teintes au préalable en couleurs diamine.

Deux fabrications que nous avons jadis imaginées pour le coton, celle des réserves à l'émétique sous couleurs d'aniline au tanin, et celle des enlevages colorés sur noir d'aniline, s'appliquent aussi très bien dans l'impression des tissus de soie.

La soie possède une propriété assez curieuse : mordancée au tannate d'antimoine ou d'autres métaux, elle devient presque réfractaire à la teinture avec les colorants acides, mais se teint comme le coton avec les colorants basiques : chose toute naturelle, car la teinture de la laque tannique est évidemment indépendante de la fibre qui lui sert de support.

On admet que les pores de la soie doivent être obstrués par la laque tannique, qui agirait comme réserve mécanique. Nous inclinons à croire aussi volontiers à la formation d'une combinaison entre la soie et le tanin, qui se montrerait peu apte à la teinture avec les colorants acides.

Diverses applications découlent de cette propriété.

M. A. Romann a pu imiter sur soie l'article Schlieper et Baum, qui réalise sur coton le beau contraste d'un bleu foncé et d'un rouge éclatant, de la façon suivante. Une couleur au bleu méthylène et au tanin est imprimée, vaporisée et passée en émétique. Puis on manœuvre à froid le tissu dans un bain de ponceau de xyldine, qui ne teint en rouge que les parties non touchées par le bleu.

Sur tissu tout soie, MM. MERCIER et CHAUMARTIN, de Lyon, obtiennent des doubles teintes, en imprégnant avant tissage soit la chaîne, soit la trame, d'une préparation unique, incolore et solide à la cuite, qui dans l'espèce se trouve être du tannate d'étain. Ils utilisent dans ce but les procédés en usage pour la charge des soies au bichlorure d'étain. La préparation s'applique aussi très avantageusement sur la soie chargée au silico-phosphate d'alumine et d'étain.

Pour obtenir des doubles teintes par la teinture des tissus ainsi préparés, on doit faire un choix judicieux de colorants, ayant les uns de l'affinité pour l'organe préparé, les autres pour l'organe non préparé. Par exemple, le bleu méthylène, colorant basique, ne teindra que la soie préparée. Dans un second bain de teinture, monté au jaune naphthol, colorant acide, c'est au contraire la soie non préparée qui seule se teindra.

Les avantages de ce procédé sont les suivants. Le prix de revient des tissus se trouve abaissé par le fait qu'on a la faculté d'employer pour l'un des organes de la grège au lieu de soies moulignées. On peut constituer d'avance un stock de pièces écruës toutes prêtes à être teintes en deux nuances à n'importe quel moment, et l'on supprime de ce fait les pertes de soie par débancages. Enfin, l'on arrive à produire des effets de double teinte, qu'il était impossible d'obtenir auparavant par la teinture des tissus tout soie. En faisant intervenir le coton dans la composition du tissu, et en se servant de colorants appropriés (couleur benzidine en bain alcalin), on parvient même à produire une troisième nuance.

La vitrine de MM. MERCIER et CHAUMARTIN était exclusivement garnie de tissus traités par ce procédé, qui permet de réaliser, par des combinaisons de tissage, des effets d'une variété presque illimitée.

MM. C. GARNIER et Cie, de Lyon, ont eu l'ingénieuse idée de se servir de la réserve au tannate d'étain et de la déposer épaisse, comme un simple apprêt, sur une des faces d'un tissu décreusé au préalable. L'application de ce procédé n'a encore été faite que sur des rubans sans envers, pour obtenir une double face, et sur du ruban avec envers, afin d'avoir une nuance différente sur les deux faces du ruban. La teinture des rubans préparés par MM. C. Garnier et Cie est effectuée par MM. Mercier et Chaumartin, et donne des produits à deux et trois couleurs, qui ont le même aspect que les plus beaux rubans de Saint-Etienne, tissés avec des soies de nuances différentes.

Les tissus de soie, dont la chaîne et la trame ont été teintes avant tissage en nuances différentes, portent le nom générique de *glacés*. Nous venons de voir qu'on peut arriver au même effet par une double teinture en pièces.

Par suite de la tendance qui domine même les industries de luxe, de fabriquer de la marchandise à la fois bon marché et d'aspect engageant et riche, on a été amené à faire l'article glacé en mi-soie. Le coton mercerisé sous tension ou similisé a puissamment contribué à cette transformation.

Avec un sentiment très vif et très net de la situation, les industriels lyonnais se sont emparés de l'arme qui semblait dirigée contre eux et les menacer. Plusieurs maisons de Lyon similitent des quantités considérables de coton.

La teinture des tissus mi-soie (coton et soie) en deux nuances se fait sans difficultés.

On teint d'abord la soie en colorants acides vers 80° degrés, et on lave; puis on mordance le coton en tannin et émétique, et on le teint rapidement en colorants basiques.

Ce procédé permet également, par un choix convenable de colorants acides et basiques, de teindre le tissu mi-soie en une seule nuance ou en camaïeu.

Les couleurs de benzidine peuvent aussi être employées pour le coton que l'on teint d'abord avec elles vers 90°, en présence de carbonate de potasse ou de savon. On remonte la soie à froid en colorant acide, avec addition d'un peu d'acide sulfurique.

La teinture des tissus laine et soie en uni peut se faire au moyen de certains colorants acides, qui teignent également bien la laine et la soie. Elle s'effectue à l'ébullition, en présence de bisulfate de soude, et dure une heure environ.

Parfois on a recours à l'intervention d'un colorant basique, succédant à celle d'un colorant acide. On teint avec celui-ci à l'ébullition, en présence de bisulfate de soude, conditions favorables pour saturer la laine. Puis on abat, ajoute le colorant basique au bain et teint à tiède pour saturer à son tour la soie.

Les colorants benzidine peuvent également servir à la teinture des tissus laine et soie. On teint en présence de sulfate de soude, au bouillon, environ une heure. Si la laine est trop claire, on ajoute un peu d'acide acétique et continue la teinture jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'intensité voulue.

Il est même possible de réaliser des nuances différentes sur la laine et la soie, si l'on s'adresse à des matières colorantes possédant des affinités suffisamment tranchées pour les deux fibres et si l'on fait habilement entrer en jeu la température du bain, qui favorise la saturation de la laine, quand elle est élevée, et au contraire celle de la soie, si elle est modérée. Comme colorants nous signalerons les chromotropes, qui possèdent peu d'affinité pour la soie et ne teignent que la laine.

Depuis quelques années on emploie assez fréquemment les couleurs d'alizarine sur mordants pour la teinture de la soie. Le mordantage se fait à l'alumine, au chrome ou au fer, en laissant la soie quelques heures dans le bain du mordant, rinçant et savonnant à 80°. La teinture se pratique sur bain de savon de dégomme, coupé à l'acide acétique. Puis on savonne et avive à l'acide acétique ou tartrique. Les couleurs d'alizarine sur soie sont remarquablement solides à la lumière et au savon.

Le noir d'aniline par oxydation, indécolorable et inverdissable, s'emploie pour parapluies sur silésiennes, tissu pure soie, chaîne grège et trame schappe. Ce genre d'article, qu'exposaient MM. VULLIOD FRÈRES et Cie, de Lyon, se fabrique aussi à Roubaix.

Les opérations, en quelque sorte inverses du décreusage et de la charge des soies, ont été l'objet de quelques tentatives nouvelles, qui ne sont pas dénuées d'intérêt, et dont nous croyons utile de donner un aperçu succinct.

Décreusage de la soie. — Le grès de la soie ou séricine représente environ 30 % du poids total de la fibre.

Les opérations du décreusage et de la cuite, qui ont pour but d'éliminer le grès en partie ou en totalité, entraînent donc une perte de poids équivalente. Dans ces derniers temps on a proposé de traiter la soie brute par une solution d'aldéhyde formique, qui agit sur la séricine comme sur la gélatine, l'albumine, etc., et forme avec elle une combinaison insoluble, capable de résister même à un savonnage bouillant. Ce procédé évite une perte de poids considérable, il est vrai, mais la soie ainsi traitée n'a plus le brillant et l'éclat de la soie dégomme d'après les procédés ordinaires; elle manque de souplesse et se comporte moins bien à la teinture.

Une nouvelle méthode a été préconisée récemment pour le décreusage de la soie. Elle est basée sur l'emploi de la soude caustique, additionnée de glucose. Dans ces conditions, la séricine seule serait attaquée, et la fibroïne demeurerait intacte. Le traitement doit se faire rapidement, en dix minutes environ, et à la température ordinaire.

Ce procédé est recommandé spécialement pour les tissus mi-soie (soie et coton), sous prétexte que l'on obtiendrait le mercerisage du coton, en même temps que le décreusage de la soie. Ce résultat est fort problématique, car on sait que la glucose tout comme la glycérine et les corps analogues, diminue l'action mercerisante de la soude, et que l'accroissement d'affinité pour les colorants est aussi singulièrement atténué par l'adjonction de ces produits à la soude caustique.

Charge de la soie. — Les procédés pour charger la soie, au moyen du tannin et de différents astringents, cachou, sumac, galle de Chine, etc., n'ont pas subi de modification digne d'être enregistrée.

Par contre, le procédé qui met en œuvre le bichlorure d'étain a été l'objet de recherches et de perfectionnements notables. Sous sa forme primitive, il consistait à tremper la fibre dans une solution froide de bichlorure d'étain, à essorer, laver légèrement et passer dans un bain de carbonate de soude et de savon. L'augmentation de poids varie de 7 à 9 % et peut, par répétition des opérations, atteindre le chiffre voulu pour la charge de la soie.

Plus tard le carbonate alcalin fut remplacé par le phosphate de soude, qui permet d'atteindre des charges de 120 % et au delà, en même temps que la soie ressort bien moins altérée que dans le procédé primitif.

Une modification de ce procédé consiste, après la formation du phosphate stannique, à laver et à

passer en silicate de soude, puis en savon. Avec le mélange qui se forme de phosphate et de silicate d'étain, on peut pousser encore plus loin les limites de la charge.

Quelquefois, entre les traitements en phosphate et silicate, on intercale un passage en sel métallique, fer, zinc, chrome, étain ou alumine.

Ce dernier sel permet d'obtenir une augmentation de poids énorme, mais au détriment de la fibre qui devient très rapidement cassante.

D'après MM. Renard, Corron, Bonnet et Cie, on traite d'abord la soie par le chlorure stannique. Puis on lave et soumet la fibre à l'action d'une solution de phosphate, de silicate ou de molybdate de soude. On lave encore et passe enfin la soie dans un sel de zinc, de magnésie, de fer, de manganèse, de cuivre, d'antimoine, de chrome, de barium, de calcium, de strontium ou de cérium. Ce procédé donnerait un fil très gonflé, très lourd, doué d'un bon toucher et de beaucoup d'éclat, sans que sa solidité soit le moins du monde altérée.

Nous signalerons enfin l'emploi de la formaldéhyde pour la charge des soies. On les imprègne de solutions de gélatine, colle, albumine, caséine, qui sont coagulées dans la fibre par un passage en solution aqueuse d'aldéhyde formique. On arriverait ainsi à une charge de 30 à 50 %.

Il est bon de constater que certains de ces procédés n'ont pas encore reçu à l'heure actuelle la sanction d'une pratique. Mais ce serait peut-être commettre une injustice, l'avenir seul pouvant établir leur valeur réelle, que de les passer sous silence.

L'exposition des teintures et impressions sur soie était fort remarquable. Nous regrettons que la plupart des industriels lyonnais, pour des raisons dont nous n'avons point à connaître, n'aient pas cru devoir répondre à l'appel du rapporteur.

Le sentiment et le vote des membres du Jury sont le plus souvent déterminés par l'opinion bien motivée qu'émet devant eux celui de leurs collègues qui se trouve plus particulièrement compétent dans la branche d'industrie examinée. Ce mode de procéder s'explique du reste aisément. Il est en effet de notoriété publique, que la visite aux vitrines des exposants est trop rapide pour qu'il soit possible, pendant sa durée, de se documenter sérieusement de détails techniques. Aussi le rapporteur devrait-il pouvoir compter sur l'aide gracieuse des exposants.

Ces observations faites, il convient de louer sans réserves les maisons pour qui l'éloge est en quelque sorte de tradition : MM. GILLET ET FILS ; RENARD, CORRON, BONNET et Cie ; BONNET, RAMEL, SAVIGNY, GIRAUD et MARNAS.

LA SOCIÉTÉ LYONNAISE DE TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊTS ET GAUFRAGE, à Lyon, se distinguait par une exposition très complète en articles classiques de tout genre, fort bien présentés.

Nous signalerons encore MM. VULLIOD FRÈRES et Cie, teinturiers et apprêteurs en tissus de soie, soie et coton, soie et laine, soie et schappe, etc., et M. FAURE (André), qui teint exclusivement les soies et schappes en noir.

Nous avons déjà appelé l'attention sur l'article spécial exposé par MM. MERCIER et CHAUMARTIN, et cité à diverses reprises M. C. GARNIER et Cie, que nous retrouverons, ainsi que la maison F. VOLAND et Cie au chapitre des apprêts.

Les pays étrangers étaient représentés par l'importante maison J. WATREMEZ, de Moscou, où se fait à la fois la teinture de la soie, de la laine et du coton, en particulier celle du rouge turc ; la maison J. RUSCONI, de Milan, qui teint la soie en flottes et en pièces et produit de grandes quantités de coton similisé ; la maison WEIDMANN et Cie, de Zurich, qui pratique la teinture des soies en pièces ou en écheveaux, ainsi que l'impression en pièces, et dont l'importance égale celle de toutes les maisons suisses similaires réunies.

Deux membres du « Comité spécial de l'industrie de la soie en Autriche », M. CLAUSER et la FABRIQUE DE NEUNKIRCHEN, représentaient, le premier la teinture en flottes, la seconde l'impression sur tissus de soie, inaugurée tout récemment par cette maison qui jusqu'à présent n'était connue que pour ses impressions sur coton.

Le Japon comptait un nombre considérable d'exposants, avec des spécimens de soies teintées ou imprimées. Autrefois la teinture sur soie se faisait dans ce pays avec des matières végétales ou minérales, telles que les écorces de chêne ou de pêcher, la garance, le safranum, le curcuma, l'indigo, les oxydes de fer, l'alun, la chaux, etc. Aujourd'hui l'importation des colorants artificiels, qui se pratique depuis une vingtaine d'années, a relégué les produits naturels au second plan. L'indigo, qui est la couleur dominante dans les coloris japonais, continue à être employé pour la teinture de la soie, avec le même genre de réserves que celles qui ont été indiquées à la teinture du coton.

L'impression sur crêpes et pungenes se fait en partie au carton percé ou pochoir, puis est complétée par un travail au pinceau. Sur velours de soie, l'artiste japonais arrive à des effets d'un sentiment esthétique sans pareil. Toutes les parties qui doivent rester blanches sont recouvertes d'une réserve. Les couleurs sont appliquées au pinceau sur les parties non réservées. Après vaporisation, on lave pour enlever les réserves et l'on procède au découpage des parties blanches, qui se pratique au couteau. Certains panneaux en velours, vols de pluviers sur la mer, bois de bambous, cormorans sur les rochers, etc., où la perfection du dessin le disputait au goût et à la justesse du coloris, resteront dans les mémoires comme une vision inoubliable.

Parmi les exposants japonais, nous citerons tout spécialement, l'ASSOCIATION DES TEINTURIERS DE KIÔTO, M. VISHIMURA (SÔZAYEMON) et M. JIDA (SHINSHITI).

VI. — TEINTURE DES FILS DE LAINE ET DE SOIE

Les détails dans lesquels nous sommes entrés pour la teinture de la laine et de la soie, nous dispenseraient de revenir sur ce sujet, si nous ne croyions devoir examiner spécialement la teinture en flotte dans la région de Paris.

Cette industrie se trouve placée dans des conditions qui méritent d'attirer et de fixer l'attention. Qu'il s'agisse de tissus de robes, de modes ou d'ameublement, de passementerie pour robes, manteaux ou meubles, de passementerie militaire, d'ornements religieux, de bonneterie, broderie, couture, mercerie, etc., quels que soient les traitements spéciaux indispensables, les divers genres de teinture nécessaires, la qualité ou l'ouvrison des multiples matières employées, la fabrication parisienne embrasse tout et avec des exigences de réussite dans le traitement, de régularité dans le travail, de rapidité d'exécution et de conformité de nuances, qui nécessitent des industriels de cette branche des connaissances variées, des efforts incessants et des soins tout particuliers. A côté du traitement de parties assez considérables, il leur faut satisfaire aux demandes de la haute nouveauté pour des articles exclusifs, assortiments, teintures de très petites quantités dans tous les tons d'une gamme et sur des matières de genre et d'ouvrison différents.

MM. HULOT et COLIN-CHAMBAUT (1), de Puteaux, excellent dans cette industrie, et l'on peut donner comme exemples tous les articles de leur fabrication, qui comprend la teinture de tous les textiles en écheveaux employés dans la fabrication des tissus de fantaisie, de la passementerie, de l'ameublement, de la bonneterie et des soies à coudre et à broder.

Ces industriels avaient présenté des séries de couleurs assorties en vingt et une matières différentes comme qualité, genre ou ouvrison.

La laine comprenait neuf sortes différentes : cardé, retors, dévidé, laine et grège, cachemire, laine à broder, grenadine, mohair, mixture. Les matières dont la coloration naturelle n'aurait pas permis d'obtenir la fraîcheur de nuances voulue, avaient été blanchies à l'eau oxygénée. La grenadine avait été lustrée après la teinture pour faire disparaître les vrilles et les irrégularités, que la haute température du bain produit sur cette matière très montée en torsion.

Les matières soie étaient au nombre de sept : organsin et trame soie, organsin et trame tussah, soie grège, schappe, bourrette.

Les soies tussah avaient dû subir un grand blanchiment à l'eau oxygénée, sans lequel il serait impossible d'obtenir sur cette fibre des nuances claires et vives. La soie grège avait été teinte sur simple avivage, à tiède, pour ne pas dégommer et assouplir la matière, qui deviendrait alors, en raison de son extrême finesse, impossible à dévider. Cette soie doit être décollée en écriu à la main avec le plus grand soin, et son traitement, quel qu'il soit, demande des précautions infinies. La trame soie, les tussahs et la schappe avaient été lustrés.

Dans la collection de rassortissement figurait la soie artificielle dérivée de la cellulose et quatre matières végétales : coton ordinaire, coton similisé, lin et ramie. On sait que le coton similisé présente pour les colorants une affinité bien supérieure à celle du coton ordinaire ; c'est cette qualité même qui rend l'assortiment des deux sortes de coton assez délicat dans la pratique.

Pour tissus haute nouveauté, MM. HULOT et COLIN-CHAMBAUT exposaient une série de douze nuances laine, chaîne et trame, assorties avec de la soie et de la schappe ; pour foulon ordinaire, une série de nuances solides en laine et en schappes, pour foulon draperie, une suite de nuances à l'alizarine sur laine et soie.

Des types de nuances sur laine et soie, résistant au blanchiment par l'acide sulfureux, représentaient un genre de teinture spécial destiné aux articles flanelle, doublures et tissus spéciaux pour sport, articles courants de forte consommation.

Dans la grande majorité des cas, le dessin est obtenu en rayures par la chaîne. Le fabricant peut employer des laines simples et très fines, qui fatigueraient trop si on les blanchissait en écheveaux ; il n'a pas à redouter les taches, et son travail est le même que s'il faisait du tissu ordinaire en écriu. La pièce finie, le blanchisseur la traite par ses procédés courants, comme dégorgeage, dégraissage, foulon si besoin est, et la blanchit à l'acide sulfureux. Le nombre des nuances qui supportent ces opérations, sans virer et sans dégorger sur le blanc, est restreint.

Dans le même ordre d'idées, mais pour une application toute différente, nous signalerons le noir d'alizarine, qui rend de grands services. Son extrême résistance à tous les agents permet de le mélanger à la laine écriue dans des tissus destinés à la teinture en pièces. On obtient par ce procédé toutes les couleurs possibles avec dessins ou rayures noirs.

La fabrication des articles courants de grande vente y trouve cet avantage, qu'elle peut monter plusieurs chaînes sur le même métier et faire du stock dans un tissu fantaisie, sans se préoccuper d'avance des nuances que la mode imposera.

Ce procédé est le pendant de celui que nous avons décrit pour les tissus laine et coton, où ce dernier est teint avant tissage en noir diamino-gène.

En tissus et passementeries pour ameublements, on attache justement une grande importance à la solidité des couleurs à la lumière, et on recherche les colorants dont la nuance ne change pas à la lumière artificielle. Il faut des teintures qui ne puissent altérer les fils dorés ou argentés, ni par réaction acide, ni par réaction alcaline. Enfin c'est le genre de fabrication pour lequel la conformité rigoureuse de l'échantillonnage est impérieusement exigée. La multiplicité des conditions requises suffit à montrer les difficultés que comporte ce travail.

Les fils destinés à la couture et à la passementerie pour articles militaires, tissus, galons, épaulettes, etc., sont soumis à des épreuves de réception, imposées par un cahier des charges élaboré par l'Administration militaire. En général les colorants exigés et employés sont : la gaude, la garance, la cochenille et l'indigo.

L'emploi des couleurs d'aniline est toléré dans certains cas sous la responsabilité du fabricant, mais leur acceptation est aléatoire, car les épreuves de réception restent les mêmes que pour les colorants cités plus haut. Le noir d'alizarine est admis en raison de sa résistance remarquable à

(1) Nous remercions de façon toute spéciale M. Colin-Chambaut pour les nombreux documents qu'il a mis si gracieusement à notre disposition.

toutes les épreuves. Cependant le cahier des charges n'en fait pas mention et s'en tient à l'ancien noir à fond bleu de cuve, remonté au campêche ou au santal.

Il y a quelques années, la Direction de l'artillerie à Vincennes, se préoccupant de la fugacité du bleu employé pour la soie des drapeaux de l'armée, provoquait des recherches auprès d'un certain nombre de fabricants et de teinturiers, pour arriver à trouver une nuance plus solide. MM. HULOT et COLIN-CHAMBAUT soumièrent un bleu au prussiate de fer, qui fut classé le premier comme résistance à la lumière et adopté comme type officiel.

Pour la bonneterie, la teinture à Paris ne traite que peu de cotons; elle s'est spécialisée dans la laine, la soie et la schappe. Cette dernière est très employée pour bas, mitaines, cache-corsets et maillots. On demande des nuances résistant au lavage, et surtout pour les bas, du noir résistant au lavage et à la transpiration. On est d'autant plus difficile pour ce genre, que l'on n'a pas sur soie un noir équivalent comme solidité au lavage au noir d'aniline d'oxydation ou au noir diazoté sur coton.

Paris est certainement le centre le plus important pour l'industrie des soies à coudre et à broder. Pour la couture on emploie de la soie, de la fantaisie et de la schappe; jamais de fils simples, mais toujours du cordonnet monté à trois bouts ou de la floche montée à deux bouts.

Le nombre des numéros de fils est considérable, les genres de torsion très nombreux suivant les emplois. Après teinture, ces fils subissent des opérations de gazage, lustrage, chevillage, grattage, qui ont pour but de leur donner du brillant et de les faire glisser facilement pour le piquage à la machine.

La soie pour boutonnères, ainsi que les cordonnets à torsion très serrée employés pour faire des nervures sur les gants, sont souvent traités avantageusement par la teinture dite *au doux*, c'est-à-dire faite avec des extraits de bois de teinture, des colorants végétaux (orseille, rocou) sur mordants de fer ou d'alumine.

Les couleurs ainsi obtenues sont solides à l'air et au lavage et ont une douceur de toucher très appréciée. La pénétration de la couleur est surtout parfaite, et en détordant le fil on ne trouve ni points blancs, ni parties plus claires. On peut, par ce procédé qui est très ancien mais demande une grande habileté de la part de l'ouvrier teinturier, obtenir toute la gamme des tons demandés le plus ordinairement pour couture, boutonnères et ganterie : gris, beiges, marrons, loutres, gris bleu, vieux bleu, marine, grenats, gros verts, etc.

Pour la tapisserie et la broderie, on emploie des quantités considérables de soie dite *soie d'Alger*. Ce fil spécial est constitué par sept ou huit fils de schappe, assemblés par une très légère torsion; l'ensemble constitue un gros fil très ouvert.

En soie pure on emploie *l'ovale*, fil monté dans le même genre que la soie d'Alger, c'est-à-dire à torsion floche et la *mi-perlée*, soie à deux bouts plus montée comme torsion. La quantité de nuances usitées est considérable; les couleurs se font par suites de huit à dix tons, douze à quinze tons, quelquefois beaucoup plus, suivant les nuances.

Dans les mêmes qualités se font aussi les *ombrés*, teinture en dégradé sur le même écheveau, allant du ton le plus clair au ton le plus foncé. Ce travail très délicat donne lieu à une foule de combinaisons : ombrés de deux, trois et quatre couleurs sur le même écheveau, ou le même travail à deux ou trois couleurs sur l'écheveau doublé sur lui-même pendant la teinture, ce qui détermine une double ou triple répétition de l'effet produit, quand l'écheveau est ramené à sa longueur primitive.

Depuis quelques années, la mode pour les ouvrages de dames et la broderie mécanique s'est portée sur les services à thé, serviettes et chemins de table, les têtères de fauteuils, etc., sur toile ou canevas blanc ou crème. On a cherché des nuances solides, permettant de laver ces articles, et on est arrivé à obtenir une gamme très riche de tons qui remplissent bien le but désiré.

M. A. MARS avait présenté des soies (bourre et schappe), ayant subi après teinture les opérations du gazage, du raclage et du brillantage, qui paraissaient fort bien traitées. Il exposait aussi des suites très complètes et très réussies de soie Chardonnet, dont il a blanchi et teint, presque exclusivement à Paris, de grandes quantités en toutes nuances.

L'exposition de M. A. LYONNET, installée avec beaucoup de goût, comprenait de fort intéressants assortiments de nuances, destinés aux articles d'ameublements, de tapisseries, de décorations, de passementeries militaires et d'ornements d'église. Elle renfermait en particulier une suite de soies grand teint, teintées à la cochenille, la gaude, etc.

VII. — APPRÊTS

Les apprêts ou pour mieux dire les opérations du finissage ont pour but de faire ressortir et de mettre en relief les caractères et les qualités propres aux tissus et de leur donner l'aspect et la tenue les mieux adaptés à chaque usage particulier.

Du toucher *chiffon* à la rigidité de la *barre de fer*, il existe une infinité d'apprêts intermédiaires. Ces termes techniques, dans leur outrance voulue, témoignent des limites étendues dans lesquelles peuvent se mouvoir le toucher et la tenue, que les étoffes doivent à l'apprêt. Toute la gamme des épithètes propres à qualifier la perfection de l'aspect et du toucher peuvent s'appliquer à la variété des traitements, dont dispose l'apprêteur.

Depuis 1889, de sérieux progrès ont été accomplis dans cette industrie, surtout en ce qui concerne la partie mécanique du traitement.

Les opérations du finissage comprennent le gommage ou l'apprêt proprement dit, par lequel on incorpore des corps étrangers aux tissus et une série d'actions mécaniques et physiques, telles que le tondage, le flambage, le séchage sur rames, le foulage, le lainage, l'humectage, le vaporisage, le décatissage, le calandrage, le moirage, le gaufrage, etc. A certains égards, le mercerisage des tissus

mixtes et le mercerisage sous tension des fils et des tissus de coton, qui en modifient profondément l'aspect, peuvent être considérés comme une forme de l'apprêt.

Les substances employées pour le gommage peuvent se diviser :

1° En épaississants, destinés à rendre le tissu plus ou moins rigide, tels que les empois d'amidon et de fécule, les solutions de dextrine, de léiogomme, les extraits de lichens, etc. ;

2° En matières propres à charger les tissus, carbonate et sulfate de baryte, craie, kaolin, talc, etc. ;

3° En corps gras, dont le but est de donner de la souplesse à l'épaississant, huiles, suif, glycérine, huiles pour rouge, etc.

Ce sont surtout les tissus de coton qui ont recours, et de manière presque obligatoire, à l'emploi de ces substances. Nous donnerons deux exemples assez typiques d'appréts d'étoffes de coton, celui des percalines pour reliure et celui des toiles à calquer, d'après les renseignements qui nous ont été fournis à la BLANCHISSERIE et TEINTURERIE DE THAON.

Le tissu employé pour les *percalines pour reliure* est du calicot 16/16, en 110 centimètres de largeur, qui, fini, doit donner 100 centimètres. Les pièces blanchies sont teintées suivant les procédés habituels, séchées, puis élargies et mises à fil droit sur rames. On les apprête en plein bain avec un apprêt coloré à base de farine, d'amidon et de fécule, et on les sèche sur rames, en les maintenant avec soin à fil droit et à une largeur suffisante, pour qu'à la suite des opérations ultérieures elles conservent 100 centimètres.

Après ce premier traitement on enduit les pièces d'apprêt, de quatre à six fois, à la machine à garnir ; chacune de ces opérations est suivie d'un séchage aux tambours. On arrive ainsi à faire prendre à une pièce de 100 mètres 50 à 60 litres d'apprêt, ce qui représente une augmentation de poids d'au moins 10 kilogrammes aux 100 mètres carrés.

Les pièces apprêtées séjournent pendant quelques jours dans un local frais et humide. Puis on les humecte, les frictionne et les gaufrage.

Pour être bien réussi, cet article exige que le relief dû au gaufrage soit irréprochable. La colle du relieur ne doit pas le faire disparaître, l'encre d'imprimerie doit sécher rapidement à la surface de la percaline, les dorures au cuivre ne doivent pas s'oxyder. Cet ensemble de conditions à réaliser montre assez de combien de difficultés cette fabrication est hérissée.

Elle a été introduite en Russie par un des rares exposants russes de la Classe 78, M. J. CHISCHIN, de Moscou, apprêteur sur étoffes de coton, de laine et de soie, qui pratique en outre le gaufrage et le mercerisage sous tension.

A parler de l'article percaline pour reliure, ce nous est une occasion toute naturelle de citer M. H. ADAM, de Paris, qui exposait des fers à dorer et caractères en cuivre, pour la reliure et la dorure des étoffes et du papier.

La *toile à calquer* est destinée à remplacer le papier huilé pour les dessins industriels. Elle doit être assez transparente pour qu'on puisse calquer sans difficulté et bien prendre le trait de la plume et du tire-ligne. La toile employée est de la percale et du nanzouk. L'apprêt renfermant de l'amidon et des matières grasses se donne au foulard et à plusieurs reprises, trois généralement, suivant l'épaisseur exigée. On sèche aux tambours après chaque foulardage. On humecte assez fortement et frictionne énergiquement. L'humectage et la friction sont répétés, jusqu'à ce que le tissu soit parfaitement clos et ait acquis l'aspect luisant par transparence qui est demandé.

Rames. — Le séchage sur rames a pour but de maintenir le tissu à fil droit et à une laize voulue.

Ces appareils sont généralement d'un rendement assez faible. Un grand perfectionnement, qui date de l'année 1892 environ, consiste à les avoir établies à étages, renfermées dans une caisse en tôle, disposition qui économise la place dans les ateliers et prévient la déperdition du calorique.

Il s'en fait aujourd'hui à quatre étages et huit parcours ou même davantage. Ces rames sont à pinces ou à picots. Elles n'ont pas de tambours-sécheurs à la sortie ; on n'a donc plus à craindre le rétrécissement qui, dans les anciennes rames, se produisait par suite du passage de la pièce encore humide sur le tambour.

Le séchage se fait par insufflation d'air chaud, qu'un système de conduites distribue entre les divers étages de la rame. L'air est puisé hors de l'atelier par un ventilateur, qui le refoule dans une chaudière tubulaire chauffée à la vapeur.

On place généralement devant ces rames un foulard d'apprêt. A la sortie qui est d'ordinaire située du même côté que l'entrée, les pièces s'abattent ou s'enroulent à volonté.

La production varie suivant les types de machine, les tissus et les apprêts et oscille pour les tissus de coton entre 60 et 100 pièces de 100 mètres par dix heures de travail.

Ce mode de séchage à la rame est toujours assez coûteux, mais il est indispensable dans le traitement des tissus de laine, pour les genres où l'on doit conserver l'endroit intact et maintenir la largeur, tels que les tissus à endroit drapé, à envers moutonné, les articles en relief, etc. Ces rames sont employées également avec succès pour les articles que l'on doit sécher en blanc, tels que les genres Sedan, Elbeuf, Bohème, qui doivent être tondus ensuite.

Machines à fouler. — Le foulage a pour but de donner de l'épaisseur et de la résistance aux tissus de laine, par suite de la propriété que possède cette fibre de se feutrer par le frottement et sous l'influence de la chaleur.

Plusieurs constructeurs avaient présenté des fouteuses dans la Classe 78.

La maison L. Ph. HEMMER, d'Aix-la Chapelle, fondée en 1858, a pour unique spécialité les fouteuses et les laveuses, qu'elle construit avec tous les perfectionnements que comportent ces machines. Dans la fouteuse exposée par cette maison le rouleau supérieur est commandé par le rouleau inférieur au moyen de deux courroies sans fin, qui sont placées symétriquement à gauche et à

droite de la machine et la font travailler sans aucun bruit. La tension de ces courroies se fait automatiquement, dispositif qui permet d'augmenter considérablement la vitesse de la foleuse, c'est-à-dire son rendement.

Un appareil d'antifricction appliqué à la machine constitue un débrayage automatique, qui fonctionne dès que l'entraînement des pièces par les rouleaux ne se fait plus dans des conditions normales ; il permet aussi d'user de plus fortes pressions, sans avoir à craindre de tares. Dans le cas où il se présente un nœud, la lunette de la machine avec grille à barreaux interchangeables débraye automatiquement. Une petite roue à manivelle sert à régler la pression que doit exercer sur la pièce le cylindre supérieur et à relever entièrement ce dernier.

Enfin, les rouleaux de la foleuse sont de forme sphérique, d'où le nom de foleuse « à globe ». Le but de ce dispositif est de mieux maintenir l'étoffe dans la partie médiane de la périphérie des rouleaux. Le plus grand diamètre du rouleau supérieur correspond au plus petit diamètre du rouleau inférieur. Il s'établit donc de l'un à l'autre une différence de vitesse circonférencielle ; les plis du tissu doivent changer de place, et le frottement qui s'opère entre eux détermine un feutrage plus parfait que dans les foleuses à cylindre.

M. L. Ph. Hemmer exposait aussi une foleuse à cylindres destinée à fouler les feutres sans fin pour la papeterie. Jusqu'à présent ces feutres se faisaient dans une foleuse à maillets. La nouvelle machine peut travailler des feutres d'un poids de 500 kilogrammes, de 40 mètres de long sur 3,20 m. de large.

La maison CROSSET et DEBATISSE, de Verviers (Belgique), exposait une machine à laver et à fouler, dont les principaux avantages sont les suivants : un régulateur mis en mouvement par le tissu en marche arrête instantanément la machine, lorsque celui-ci n'est plus entraîné par les cylindres. Les brûlures occasionnées par le glissement ou le patinage des cylindres sur l'étoffe ne sont pas à craindre, et l'on peut utiliser de très fortes pressions pour le traitement de certains tissus. La pression du cylindre supérieur est souple et constante, grâce à l'emploi de ressorts à lames en acier trempé. Un mesureur automatique permet de contrôler la longueur des pièces pendant le foulage.

La maison GROSSELIN PÈRE ET FILS, de Sedan, présentait trois types de foleuses. Le premier est une foleuse à deux cylindres, petit modèle, pour flanelles et articles légers.

La seconde machine plus puissante convient surtout pour le foulage des draps. Elle est munie d'un système de cylindres en drap comprimé qui présente des avantages sérieux. La surface de ces cylindres est tout à fait homogène et adhère fortement au drap à fouler, ce qui supprime les glissements. En outre, ces cylindres se déforment moins que les cylindres en bois, sont moins sujets à produire des tares et résistent plus longtemps à l'usage.

La troisième foleuse Grosselin est une foleuse à trois maillets. Les machines à maillets sont généralement construites à deux maillets, qui agissent alternativement sur le tissu. Il en résulte que celui-ci étant pressé tantôt d'un côté, tantôt de l'autre, les plis s'enchevêtrent par suite de ce mouvement irrégulier, et le foulage est inégal. La disposition nouvelle a pour but de remédier à ces inconvénients.

M. V. LECAMUS, de Castres, apprêteur de draps, exposait tout un assortiment de tissus de laine foulés et apprêtés.

Machines à lainer. — Nous continuerons l'examen des machines d'apprêts présentées dans la Classe 78 par celui des laineuses. Le lamage ou garnissage consiste à tirer à poils la surface du tissu et à la recouvrir ainsi d'une couche duveteuse qui masque les entrelacs du tissage.

Ce traitement se donne surtout aux draps pour redresser et ranger parallèlement les poils mêlés en tous sens par le foulage : mais on l'applique aussi aux étoffes de coton, molletons, pilous, etc. Les laineuses se composent en principe de cylindres munis de chardons végétaux ou métalliques et animés d'un mouvement de rotation.

La maison Grosselin père et fils, qui s'est acquis pour ces machines une grande et légitime réputation, présentait plusieurs types de laineuses.

La laineuse à vingt-quatre travailleurs pour draps et nouveautés, est construite d'après le principe dû à M. Grosselin, qui consiste à grouper sur un tambour deux séries de rouleaux travailleurs, garnis de cardes, dont les crochets sont inclinés en sens opposé. Les rouleaux tournent dans le même sens, inverse de celui du tambour, mais sont animés dans chaque série de vitesses différentes, de sorte que la vitesse absolue de leurs pointes par rapport au tissu est de sens opposé d'un travailleur à l'autre.

Le tambour lainer tourne dans la direction de la marche du tissu. La vitesse des travailleurs peut être réglée à volonté, de manière qu'il est loisible de lainer avec les mêmes cardes les tissus les plus forts comme les plus légers. On peut également lainer avec plus d'énergie dans un sens que dans l'autre, ce qui est très utile dans le traitement de la draperie, où l'on cherche généralement à obtenir un lamage couché. Le système de débouillage appliqué à cette machine est également nouveau.

MM. Grosselin père et fils exposaient en outre une laineuse à quarante-huit travailleurs pour tissus de coton, se composant de deux tambours de vingt-quatre, système poil et contre-poil décrit plus haut ; une laineuse pour draps à quinze travailleurs, dont dix garnis de cardes à crochets, lainer dans la direction du poil, et cinq garnis de cardes droites, agissant à contre-poil et produisant une sorte de broissage énergique ; enfin une laineuse, système Martinot, simple, moins puissante que les précédentes et d'un prix abordable pour les petits industriels. Le modèle exposé comportait quatre travailleurs, mais il peut n'en recevoir que deux, dont un poil et un contre-poil. Le tambour lainer est supprimé, le tissu étant lui-même l'organe moteur des travailleurs. C'est la laineuse réduite à sa plus simple expression.

Nous signalerons, comme complément de ces laineuses, une *machine à aiguiser* les cardes en pointes d'aiguilles, brevetée par MM. Grosselin et où l'aiguillage, contrairement à l'usage, se fait par voie humide.

M. GUIBOURG, de Balan, exposait des rubans et plaques de cardes et des chardons métalliques pour le lainage, et MM. MISTRAL frères, de Saint-Rémy-de-Provence, des chardons à tiges et roulants, ainsi qu'une machine destinée à dimensionner et calibrer ces derniers.

L'action des cardes des laineuses peut être amoindrie par places et donner lieu à des réserves sous lainage. Ce procédé, dû à MM. LAVEISSIÈRE et CHAMONT, de Déville-ès-Rouen, consiste à imprimer certaines places du tissu à lainer avec un épaississant renfermant des sels métalliques. Les cardes ne mordent plus sur la fibre ainsi durcie.

L'opération du lainage est améliorée et complétée par l'action de la *machine à velouter*, qui sert à relever et à dresser verticalement les filaments tirés par la laineuse et donne ainsi de l'épaisseur et du moelleux au tissu. La velouteuse s'emploie pour tous les articles grattés, laine ou coton indifféremment. MM. Grosselin exposaient une machine de ce genre et une *tondeuse* à deux cylindres, à tables et à coulisses pour draps.

Sans nous étendre sur les détails de cette dernière machine, très intéressante au point de vue mécanique, nous signalerons encore une tondeuse, système Marchand et Grosselin, pour échantillons et articles divers.

La disposition spéciale de l'appareil tondeur, placé en porte-à-faux en dehors de la machine, et le mécanisme particulier d'entraînement de l'objet à tondre permettent d'utiliser cette tondeuse pour les usages les plus variés. Toute pièce détachée, tout morceau d'étoffe, tout objet tel que chausson, béret, peau, etc., peut se tondre sur cette machine avec la plus grande facilité et sans risque d'accident.

Une *presse continue à cylindre*, pour l'apprêt des draps et étoffes, de MM. CROSSET et DEBATISSE, mérite une mention spéciale. Ce genre de machines se compose généralement d'un cylindre chauffé à la vapeur, reposant dans une cuvette concave également chauffée; la pression s'opère en descendant le cylindre sur la cuvette. Dans la machine dont nous parlons, le cylindre est assis dans des paliers fixes et la cuvette donne la pression sur le cylindre de bas en haut, par un mouvement agissant simultanément sur les deux côtés de la machine. Ce mouvement se compose d'un arbre en acier traversant l'appareil et sur lequel sont calés deux excentriques agissant par compression de chaque côté de la cuvette. La régularité de la pression est ainsi parfaitement assurée.

M. F. DEHAÏTRE exposait une presse à chaud continue, à pression hydraulique, avec cuvette déplaçable et élargisseur à l'avant. La pression, qui peut atteindre 10 000 kilogrammes, est rendue, grâce à des dispositions spéciales jointes à une construction des plus robustes, bien uniforme sur toute la largeur du tissu.

M. F. MARMONIER FILS, de Lyon, présentait une presse pour apprêts, dont la manœuvre s'opère par le mouvement alternatif d'un levier. Celui-ci déplace une bielle portant des clavettes, qui tombent successivement dans les trous du plateau-écrou et entraînent celui-ci dans un sens ou dans l'autre, suivant la position des clavettes, qu'il suffit de changer de place pour renverser le mouvement.

MM. BENNINGER ET CIE, d'Uzwil (Suisse), M. P. BLACHE, à Paris, et M. L. MITRÉCÉ, de Thouars, exposaient diverses machines à apprêter, laveuse-benzineuse, dépoussiéreuse et repasseuse pour tissus brodés.

La maison F. DEHAÏTRE avait, de son côté, groupé tout un ensemble d'appareils et de machines destinés aux teinturiers-dégraisseurs.

Un appareil fort intéressant du même constructeur est la *machine à encarter pneumatique*. Elle comprend un mouvement de pliage pour le tissu, portant de chaque côté une série de suceurs pneumatiques. Par le mouvement de va-et-vient du chariot plieur ceux-ci viennent prendre un à un les cartons d'apprêt, empilés sur deux plateaux latéraux, pour les intercaler dans chaque pli du tissu à encarter. Une disposition spéciale de soupapes introduit de l'air dans les suceurs qui abandonnent le carton, quand il arrive dans les plis du tissu.

Nous aurons terminé l'examen des machines d'apprêt exposées dans la Classe 78, si nous mentionnons encore : de M. L. KIENITZ, à Paris, une machine à cylindrer et à frictionner les tissus en divers genres, servant également à calandrer et mangler le linge de table et les toiles de jute; de l'importante maison Fr. GEBAUER, une calandre hydraulique d'une pression de 60 000 kilogrammes, une calandre à six rouleaux avec ou sans friction et une machine à plier et à métrer, véritable instrument de précision; enfin, de MM. JOH. KLEINWEFERS FILS, de Crefeld, une calandre universelle à cinq rouleaux, très perfectionnée, et une gaufreuse à trois rouleaux, dont deux en papier, d'un diamètre de 0,420 m. et un en acier portant la gravure, d'un diamètre de 0,140 m.

La maison EUG. AUBERT est une des plus connues et des plus justement renommées parmi celles qui exécutent à Paris les apprêts à façon.

Roubaix et Reims sont les grands centres pour l'apprêt des lainages unis et mélangés : Lyon joue le même rôle pour les soieries.

Le groupement d'articles similaires subissant les mêmes traitements rend dans ces villes la production facile et rapide; à Paris, au contraire, la variété des articles et la diversité des traitements pour les apprêts d'étoffes haute nouveauté aggravent les difficultés de la fabrication.

Les articles traités dans les ateliers de M. E. Aubert sont fabriqués pour la plus grande partie dans le Cambrasis et la Picardie : mélangés peignés ou cardés, fantaisies en tous genres pour robes, velours, gazes, grenadines, rideaux, etc. Nous signalerons tout particulièrement des fantaisies, laine et soie brochées et pochoonnées soie, où celle-ci avait conservé son brillant et son relief, grâce aux opérations de gommage à l'envers, soit à l'éponge, soit à la racle, soit par cylindre gravé,

selon la nature des articles, et des boursoufflés, laine et soie noires, obtenus par deux méthodes différentes.

La première s'applique aux étoffes tissées avec des fils de laine à forte torsion et consiste en un passage à l'eau chaude; les fils de laine se contractent, tandis que les fils de soie, qui ne subissent pas de rétrécissement, se boursoufflent.

La seconde repose sur l'emploi d'un fil *détricoté*. L'apprêteur commence par donner au tissu tricot un apprêt spécial et le rend au fabricant pour le détricoter. Le fil ainsi obtenu est ondulé et entre comme fil de trame dans un tissu, dont la chaîne est de soie. Ce nouveau tissu revient chez l'apprêteur, qui le fixe à une largeur régulière, opération délicate, car la moindre humidité enlevant l'ondulage de la trame détruirait l'effet boursoufflé.

On pouvait remarquer aussi dans la vitrine de M. E. Aubert une collection de dessins variés obtenus par le gaufrage sur tissus divers de laine, soie et coton, et des effets curieux sur gazes de soie, réalisés avec un matériel spécial par des opérations combinées de plissage, fronçage et bouillonnage.

En 1889, M. E. Aubert avait appelé l'attention du Jury sur un article dit *gaufré inaltérable*, obtenu sur un tissu de laine et soie, en le gaufrant à chaud après l'avoir imprégné d'une solution d'acétate d'alumine. Par ce traitement la fibre est rendue hydrofuge et n'est plus exposée à perdre, sous l'influence de l'air humide, le gaufrage qu'on lui avait donné.

Pour démontrer la solidité de ce gaufrage, M. E. Aubert avait exposé dans sa vitrine de 1900 les échantillons mêmes qui avaient figuré en 1889 et n'avaient nullement changé.

La production de la maison E. Aubert représente environ le quart de la production totale des apprêteurs de Paris, qui sont au nombre de douze.

La maison P. CHARNELLET, quoique de moindre importance, mérite aussi une mention spéciale pour la qualité de ses apprêts, dont la réputation est de longue date bien établie.

L'exposition de MM. C. GARNIER et Cie, de Lyon, comprenait une variété infinie de tissus de soie, de laine et coton, purs ou mélangés. Mousselines de toutes qualités, tissus légers en gazes, grenadines, crêpes de Chine, tissus plus forts et teints en pièce comme le surah, le punge de Lyon, du Japon ou de la Chine, le satin dans ses multiples emplois pour modes, robes, chapellerie, ombrelles, gainerie, chaussures, corsets, etc., les doublures telles que le sergé et la polonaise, la marcelline et le china, etc., les articles laine et soie fabriqués dans le Nord, les articles tout coton de Roanne, Thizy et Villefranche, tous ces tissus reçoivent dans cette importante maison le toucher spécial exigé dans chacun des pays où ils sont exportés.

A côté de tous ces apprêts, variés à l'infini, car ils comprennent depuis le tissu très léger en soie, pesant de 3 à 4 grammes au mètre en 120 centimètres de large, jusqu'à la popeline laine et soie de Picardie, dont le poids dépasse souvent 300 grammes au mètre en 120 centimètres de large, la maison C. Garnier et Cie applique le mercerisage aux tissus mélangés de soie et de coton, ou de laine et de coton, pour obtenir les effets bouclés toujours très en faveur.

Un procédé spécial lui permet d'imperméabiliser les pungees et les surahs et satins liberty. Elle a même traité, ces dernières années, des milliers de pièces de pungees Japon, noir uni, dont l'Amérique fait une énorme consommation pour cache-poussière, waterproof, costumes de cyclistes, etc.

MM. C. GARNIER et Cie exposaient aussi quelques spécimens de moires différentes. On pouvait remarquer dans leur vitrine la classique « moire française », noire et couleurs, des « moires réserve », avec rayures de satin ou de gaze intercalées, enfin des « moires velours » sur soie ou laine et soie, popelines et tringlines de Roubaix et de Picardie.

Le gaufrage est toujours très goûté pour le caractère riche, sérieux et varié, qu'il donne aux tissus. De magnifiques exemplaires de cette fabrication se trouvaient dans les expositions de MM. C. GARNIER et Cie. F. VOLAND et Cie, et de la SOCIÉTÉ LYONNAISE DE TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊT ET GAUFRAGE.

Pour beaucoup de dessins le gaufrage est combiné avec l'impression à la main. Des rentrures colorées sont rapportées dans la partie du dessin réservée par le gaufrage, qui joue en quelque sorte, dans ce cas, le rôle de couleur de fond.

Le grand dessin « Iris », que présentaient MM. F. Voland et Cie, est certainement le plus parfait de ce qu'on peut obtenir en combinant le gaufrage et l'impression. Ce dessin, établi en 120 centimètres de large, a demandé un an de gravure au burin, sur un rouleau de laiton de 300 kilogrammes; le nombre des planches gravées pour les rentrures atteint le chiffre de 164.

La même maison exploite aussi un procédé nouveau de son invention, où le gaufrage et l'impression se font simultanément et au rapport, par des moyens mécaniques.

Le gaufrage permet, grâce à des gravures spéciales, de changer complètement l'aspect d'un tissu et de transformer, par exemple, le satin en surah, le punge en gaze, et la mousseline en crêpe de Chine.

Un procédé de MM. F. Voland et Cie, qui constitue une originale nouveauté, a pour objet l'obtention d'effets changeants irisés, dits « Loie Fuller », provenant de la combinaison de rayures imprimées multicolores et de cannelures gaufrées parallèles. Il présente, du moins quant aux résultats, quelque analogie avec le procédé de M. Dosne pour le coton.

Nous mentionnerons encore de la même maison le *ruban découpé gaufré*. Sur une étoffe quelconque unie, satin généralement, des bandes sont découpées à la machine, puis gaufrées sur des machines spéciales, qui en replient les bords. On arrive ainsi à imiter les engrelures, qui caractérisent les lisières tissées.

Dans d'autres cas le tissu est gaufré d'un seul coup, en pleine largeur, puis soumis à une découpeuse, qui en sépare autant de bandes qu'il en comporte, en laissant sur la coupe des picots de

formes diverses, qui empêchent l'effilochage et imitent la lisière tissée. Les rubans sont ensuite pliés mécaniquement sur tambours avec papier sans fin et livrés à la clientèle, comme les articles classiques de Saint-Etienne et de Bâle. La production journalière est de 8 000 pièces de rubans.

La *moire lyonnaise*, article spécial de MM. F. Volland et Cie, s'obtient par le dérangement du grain après tissage et moirage consécutif par les procédés connus. C'est une amélioration considérable sur les anciens systèmes par lesquels on devait tracer le motif, par dérangement du grain, pendant le tissage. Il s'ensuivait que la pièce ainsi préparée ne pouvait servir qu'à reproduire un dessin déterminé, alors qu'avec le nouveau procédé sur un tissu à grain on a la faculté d'obtenir un dessin, quel qu'il soit, au gré de la demande.

Nous terminerons cette revue des principaux procédés originaux de MM. F. Volland et Cie, en signalant un brevet tout récent de cette maison. On imprime en une ou plusieurs couleurs des motifs ou dessins variés, sur panne ou tout autre tissu à poil couché, puis on relève les seules parties imprimées en réservant le fond, qui reste uni et brillant.

Nous ne quitterons pas le sujet du gaufrage sans indiquer diverses applications du procédé de MM. LEGRAND FRÈRES, dont il a été déjà parlé à l'occasion des impressions en poudres métalliques.

Des couleurs rongeurs sont imprimées sur des velours d'ameublement, teints en uni, au moyen des planches de cuivre gravées et ciselées, et produisent de fort beaux effets de gaufrage à plusieurs tons. En se servant d'une couleur à l'acide nitrique, on réalise des dessins jaunes d'un aspect très riche : c'est une heureuse application de la réaction bien connue sous le nom de *mandarininge*, de l'acide nitrique sur la fibre de la laine. Enfin, le même procédé de gaufrage coloré permet de tracer en noir et en jaune sur des draps de couleurs bleue ou verte les compartiments des jeux de jaquet et de trente-et-quarante.

Les procédés d'imperméabilisation des tissus rentrent dans la catégorie des apprêts.

Elle s'obtient soit à l'aide des solutions de caoutchouc, de paraffine, etc., dans les hydrocarbures, soit au moyen de l'acétate d'alumine, qu'une température supérieure à 80° transforme en acétate basique. C'est ce dernier qui communique l'imperméabilité aux tissus. On a aussi préconisé dans ces derniers temps un mélange d'acétate d'alumine et de tanin. Enfin, on peut avoir recours à la suintine, à la lanoline ou à des corps analogues.

Les conditions que doit présenter un drap imperméable sont les suivantes : imperméabilité absolue à l'eau, perméabilité complète à l'air et durable jusqu'à usure, absence d'odeur et de toucher gras.

Les produits qu'exposaient MM. HENNEQUIN et DUGRAIS, de Paris, semblent bien remplir ces différentes conditions.

VIII. — GRAVURE

La gravure se rattache à la fois à l'impression et aux apprêts. Les cylindres pour le moirage et le gaufrage, aussi bien que ceux qui servent à l'impression au rouleau, sortent des mêmes ateliers.

Dans son fonctionnement cette industrie relève de la mécanique de précision. Son importance considérable n'est peut-être pas estimée à sa juste valeur, parce que ses produits n'interviennent que comme intermédiaires dans l'impression et les apprêts, et parce qu'on admire les couleurs ou l'aspect du tissu, sans trop songer aux moyens qui ont permis d'appliquer les unes ou de modifier l'autre avantageusement.

L'industrie de la gravure était représentée dans la Classe 78 par un des graveurs le plus justement renommés, M. A. KELLER-DORIAN. Ses établissements à Mulhouse, Lyon et Novare (Italie) occupent ensemble 365 ouvriers. Le matériel comprend 40 machines à moletter et 24 pantographes.

M. A. Keller-Dorian est, de plus, l'inventeur de machines spéciales, pantographe à molettes et pantographe à rouleaux, machine à fraiser les molettes, etc.

Tous les genres de gravure destinée à l'impression se font dans ses ateliers : chemise, foulard, meubles, etc., pour toutes les espèces d'étoffes, coton, laine, soie, aussi bien que pour les papiers et les toiles cirées.

Les cylindres de gaufrage y sont gravés pour tous tissus, pour les cuirs, les papiers, les toiles cirées et même pour le fer-blanc.

Enfin la maison A. Keller-Dorian ne se limite pas à l'exercice de la gravure sur rouleaux, mais construit aussi toutes les machines qui y sont destinées.

Les ATELIERS DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES (CI-DEVANT DUCOMMUN) exposaient un assortiment de machines pour la gravure des rouleaux, tour à graver, machine à diviser et relever les molettes, machines à couper les hachures dans les fonds, etc.

M. L. PIEDNOEL, de Rouen, présentait des spécimens de molettes en acier, destinées à la gravure des rouleaux de cuivre.

IX. — DESSINS

Paris reste toujours le centre incontesté du goût pour les dessins industriels. Les fabricants de tissus et les imprimeurs sur étoffes de tous les pays du monde y viennent périodiquement faire une ample moisson de dessins, destinés à servir de types et de guides à leurs propres dessinateurs. Certaines maisons étrangères entretiennent même à demeure des représentants, chargés de suivre à Paris les variations de la mode.

Les dessinateurs parisiens sont à la tête d'ateliers, dont le personnel est généralement très nombreux. Ce sont le plus souvent de véritables artistes, et il nous serait facile de citer des noms de peintres connus, dont la carrière a eu pour point de départ un de ces ateliers.

MM. GEORGE, GATTIKER, MEY, MAUSES, SCHINZ et STEINBRUNNER représentaient brillamment dans la Classe 78 cette intéressante branche d'art industriel.

X. — OUVRAGES TECHNIQUES

Il est certain que rien ne supplée à la pratique dans les industries qui font l'objet de ce rapport. Mais les procédés qu'elles appliquent forment à l'heure actuelle un ensemble si touffu, que souvent le praticien éprouve le besoin d'un guide fidèle et sûr, pour l'informer rapidement et avec précision.

Aussi trouvons-nous très heureuse l'innovation qui mettait dans notre Classe, sur le même rang, blanchisseurs, teinturiers, imprimeurs, apprêteurs et les auteurs d'ouvrages de chimie appliquée à ces industries.

M. DÉPIERRE (Joseph), vétéran de l'industrie des toiles peintes, soumettait à l'appréciation du Jury : 1^o une monographie des machines à laver, employées dans le blanchiment, la teinture des fils, écheveaux et tissus de tous genres ; 2^o un traité des apprêts des tissus et spécialement des apprêts de coton. Cet ouvrage qui, comme le précédent, a paru aussi en anglais et en allemand, comprend l'étude des épaississants et des divers corps employés dans les apprêts, ainsi que la description de tous les appareils usités ; 3^o un Traité de teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles, en 5 volumes.

Tous ces ouvrages rendent journellement aux industriels les plus grands services.

M. LEFÈVRE (Léon), entré plus tard dans la carrière, s'est fait un nom par son *Traité des matières colorantes*, remarquable encyclopédie de la fabrication et des applications des matières colorantes, qui fait le plus grand honneur, non seulement à son auteur, mais encore à notre pays. Nulle part, même en Allemagne, il n'existe d'ouvrage similaire aussi vaste et aussi complet.

La *Revue générale des matières colorantes et des industries qui s'y rattachent*, dont M. L. Lefèvre est le directeur, entre dans sa cinquième année. En un court espace de temps, elle est devenue le plus important, le plus complet et le mieux renseigné des journaux de ce genre. Articles de fond, extraits de périodiques français et étrangers, revue détaillée des brevets avec dessins à l'appui, planches d'échantillons, rien ne manque à cette intéressante et utile publication, pour la mettre tout à fait hors de pair.

XI. — TEINTURE EN CHIFFONS

Les teinturiers-dégraisseurs étaient représentés à la Classe 78 par les maisons les plus importantes de ce genre.

Depuis l'Exposition de 1889 cette industrie a été fort éprouvée. Elle est en quelque sorte victime de la mauvaise qualité des tissus qu'elle est appelée journellement à nettoyer ou à teindre. La grande fabrication, poussée par la nécessité de produire à très bon marché, livre de plus en plus des articles ayant l'aspect d'étoffes riches, mais de constitution forcément défectueuse.

De là des difficultés nombreuses et souvent insurmontables. Pour exercer avec succès la profession de teinturier-dégraisseur, il faut joindre à la prudence la plus avisée le savoir et une profonde expérience.

De grands efforts ont été faits pour modifier les procédés anciens et travailler de la manière la plus inoffensive, soit en teignant presque toujours sur bain neutre, soit en nettoyant à sec, c'est-à-dire au moyen de la benzine. Les tissus ainsi traités avec ménagement se trouvent rajeunis sans altération.

Comme en 1889, on pouvait constater des essais intéressants et bien réussis de teintures dans la benzine. Cependant aucun progrès ne semble avoir été réalisé au point de vue de l'étoffe usagée et reteinte. Des coupes neuves sont, il est vrai, transformées en couleur, même en noir ; mais il n'a été soumis à l'examen du Jury aucun vêtement de soie, jupe ou corsage, ayant été porté et qui taché ou passé à l'air ait été remis à neuf par les procédés de teinture à sec.

Le problème sera-t-il résolu ? Nous en doutons encore, étant donnés les obstacles qui restent à vaincre. Néanmoins il serait injuste de ne pas louer sans réserve les industriels qui, à force de persévérance de travail et d'ingéniosité, ont sauvé leur profession gravement compromise par les événements et les goûts de luxe à bon marché, qui sont une des caractéristiques de la société contemporaine.

Le chiffre d'affaires a sensiblement augmenté dans cette industrie spéciale, malgré l'obligation où elle s'est trouvée de baisser les prix de façon, en présence de la valeur sans cesse décroissante des étoffes défaites ou confectionnées.

Nous avons dans cette branche à citer comme exposants : MM. JOLLY FILS et SAUVAGE, E. HALLU, MONTENOT ET FILS, à Paris, A. FLEURY, à Villeneuve-la-Garenne, M^{me} Vve HART, à Ivry, et la maison Vve THUILLIER et MARIE, à Darnétal.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LA DÉTERMINATION DE L'HUILE D'ARACHIDE

Par M. Tortelli et R. Ruggeri.

Après la publication que nous avons faite de la méthode à suivre pour la recherche des huiles de coton, de sésame et d'arachide ⁽¹⁾, dans les mélanges, il a été fait de nombreuses épreuves et contre-épreuves, et dans tous les cas on a reconnu la sûreté absolue et l'extrême sensibilité de notre méthode.

Cependant, pour ce qui a trait dans notre méthode à la détermination quantitative de l'huile d'arachide, au contraire de ce que déclarent M. Merkhén ⁽²⁾ et autres, M. L. Archbutt, qui n'est pas complètement convaincu ⁽³⁾, ayant fait à ce sujet une étude spéciale expérimentale, a été conduit à une modification de notre méthode.

C'est précisément de cette étude de M. Archbutt que nous voulons nous occuper ici : bien que, avec quelque retard il est vrai, n'ayant pas eu le temps de vérifier plus tôt par l'expérience les affirmations qu'il émet.

M. Archbutt dans son étude vérifie tout d'abord et confirme le fait par nous démontré, que moyennant la cristallisation par l'alcool des acides gras solides de l'huile d'arachide, on obtient toujours un mélange d'acides arachique et lignocérinique et non pas de l'acide arachique seul : il nous confirme que les coefficients de solubilité établis par Renard pour ces mélanges des deux acides sont erronés : et, enfin, il vérifie pour ces mélanges la « loi de solubilité » que nous avons trouvée ; c'est-à-dire que le coefficient de solubilité dans de l'alcool à 90° n'est pas constant, mais varie d'une manière continue, et non seulement en raison des variations de la température, mais d'une manière plus accentuée selon les variations de la quantité du mélange lui-même, ce coefficient devenant d'autant plus petit, dans de certaines limites, que la quantité du mélange que l'on fait cristalliser est plus petite : de sorte que nous avons dû établir et une échelle de solubilité et des coefficients de correction pour résoudre tous les cas pratiques nécessaires pour l'analyse des huiles ; échelle et coefficients que Archbutt a complètement confirmés dans son étude.

Ensuite M. Archbutt nous fait deux observations : 1° Il affirme que le point de fusion des mélanges d'acides arachique et lignocérinique que l'on arrive par notre méthode à séparer de l'huile d'arachide pure, ou mélangée avec d'autres huiles, est d'environ 2 à 2,5° C. moins élevé que celui que nous indiquons ; 2° qu'au lieu de précipiter les acides gras de l'huile en examen moyennant un excès d'acétate de plomb, comme nous conseillons de le faire, on devrait n'employer cet acétate qu'en quantité à peine suffisante pour précipiter seulement les acides solides que l'on veut séparer. Et il donne les résultats de quatre expériences par lui faites, desquelles il résulte, qu'en employant 1, 2 ou 3 grammes d'acétate de plomb pour 10 grammes d'huile, il obtient un peu plus d'acides arachique et lignocérinique, qu'il a pu en obtenir en employant, comme nous, un excès d'acétate de plomb. Et de ces faits il tire la raison de modifier notre méthode pour recommander un procédé qui, dans sa première partie est un retour pur et simple à la méthode première de Renard, avec cette particularité qu'il doit être employé 1 gramme d'acétate de plomb pour 10 grammes de l'huile à essayer ; et pour le reste il continue avec peu de retouches notre méthode en appliquant les coefficients même que nous avons établis pour les corrections nécessaires.

Maintenant pour ce qui a trait à la différence des points de fusion constatés par lui et par nous pour les mélanges d'acides arachique et lignocérinique obtenus par notre méthode, nous disons qu'elle est seulement apparente et qu'elle dérive uniquement de la diversité des procédés employés pour l'obtenir. Au lieu d'un petit tube capillaire droit et fermé à une extrémité, comme M. Archbutt, nous avons déterminé les points de fusion desdits mélanges par la méthode constamment employée en Italie dans l'analyse des graisses en général et de leurs constituants, comme nous l'avons spécifié dans un mémoire publié dans la « *Gazzetta chimica Italiana*, t. XXVIII, 1898, fasc. 1^{er} août, page 10 », reproduit dans le *Moniteur scientifique* (1898, octobre, page 729) : « on se sert d'un tube capillaire, muni de bulle, courbé en forme d'U et avec les deux extrémités ouvertes ». Avec ces petits tubes, et en prenant pour point de fusion l'instant où les acides gras placés dans la partie supérieure de la bulle commencent à fondre et vont se réunir dans la partie inférieure de la bulle même ⁽⁴⁾, toute personne qui essaie les mélanges d'acides arachique et li-

(1) *Moniteur Scientifique*, 1898, octobre, pages 725-731.

(2) *Moniteur Scientifique*, 1899, pages 254-256.

(3) *Journ. Soc. Chem. Industry*, 1898, décembre, pages 1124-1126.

(4) NASINI et VILLAVECCHIA. — *Relation sur les analyses et recherches du laboratoire chimique central des gabelles*, 1890, page 67.

gnocérinique purs, qu'on parvient à séparer par notre méthode, trouvera les mêmes points de fusion que nous, points de fusion qui sont toujours compris entre 74 et 75,5° C., comme nous l'avons déjà dit.

Passant maintenant à la seconde affirmation de M. Archbutt, notons avant tout que, en admettant aussi que la modification par lui proposée portât vraiment une simplification utile pour l'analyse des huiles d'arachide, on ne pourrait pas l'appliquer aux mélanges d'huile de coton ou à ceux d'huile d'olive qui, comme les huiles de Tunisie, sont relativement riches en acide palmitique.

Mais, ce qu'il importe davantage de relever, c'est que la modification en question ôterait à notre méthode son importance principale, qui consiste justement à donner le moyen d'établir en toute sécurité, et moyennant une seule opération continuative, si une huile comestible quelconque contient non seulement de l'huile d'arachide (et combien elle en contient), mais aussi de l'huile de coton et de sésame; et qui de plus permet en même temps de séparer les acides gras solides des acides liquides, de déterminer leurs proportions, soit dans une huile, soit dans une graisse concrète, avec une approximation qui n'avait encore jamais été obtenue.

Mais ajoutons encore de suite que, même pour le cas plus simple et particulier dans lequel la modification proposée par M. Archbutt pourrait paraître plus efficace, il c'est démontré au contraire par l'expérience qu'elle est bien loin d'être une simplification ou une amélioration de notre méthode.

Arrêtons-nous à l'examen de quelques points seulement de cette modification vraiment malheureuse.

Tandis que nous tirons le savon de plomb directement du savon de potassium, qui a déjà été préparé en un quart d'heure, et par une opération très simple, qui ne demande qu'un seul transvasement et dure à peine une demi-heure, M. Archbutt fait d'abord une saponification dans une capsule de porcelaine, avec 70 centimètres cubes d'alcool rectifié, qui doit être réduit à 20 centimètres cubes, en tenant la capsule couverte pour éviter la perte des éclaboussures, ce qui constitue une opération de plusieurs heures et qu'il faut constamment surveiller: ensuite il dissout le savon dans beaucoup d'eau chaude, et opère une première décomposition du savon par l'acide chlorydrique, puis fait deux extractions par l'éther, puis distille le dissolvant et fait sécher le résidu, qu'il fait dissoudre ensuite dans l'alcool pour faire enfin la seconde saponification et précipitation par l'acétate de plomb. Il faut donc pour y arriver 4 ou 5 heures de travail, certainement peu difficile mais néanmoins assez délicat, pour éviter les causes probables de perte; faisant en somme deux fois et moins simplement ce que nous faisons en une seule fois et dans des conditions beaucoup plus simples et propres.

La seconde partie du procédé est, comme nous l'avons dit, identique à la nôtre, sauf trois modifications que nous ne pouvons pas accueillir, parce que nous les considérons comme mauvaises.

M. Archbutt recueille l'alcool à 90° dont on s'est servi pour laver les acides gras cristallisés et se sert de sa mesure pour fixer la correction à faire: c'est là une opération supplémentaire, inutile, et qui pratiquement est moins exacte que la fixation de la correction par la solubilité, en se basant sur la quantité d'alcool à 90° effectivement employé pour les lavages, comme nous le faisons et comme il se fait toujours dans des cas identiques.

Il prétend que la seconde cristallisation dans l'alcool à 90° n'est pas indispensable et qu'on peut la négliger. Or, si cela peut réussir sans trop d'inconvénient quand on opère dans les cas les plus simples d'huile d'arachide pure ou mélangée à de la bonne huile d'olive, il n'en est pas de même si l'analyse doit porter sur un mélange d'huiles d'arachide et de coton ou d'huiles d'olive comme celles de Tunisie ou d'Espagne. qu'on importe désormais en si grandes quantités; que, dans tous ces cas, la double cristallisation est absolument indispensable.

Enfin, au lieu de dissoudre les acides arachique et lignocérinique dans de l'alcool absolu bouillant et de recueillir, comme nous le faisons, la solution sur un cristallisateur, évaporer le dissolvant au bain-marie, puis sécher le résidu pendant une heure à 100°, et peser, avec la certitude d'avoir obtenu le poids constant desdits acides purs et secs; il conseille au contraire de dissoudre ces acides dans l'éther bouillant, en recueillir le filtrat dans un petit ballon, en distiller le dissolvant, sécher pendant une heure à 100° et peser. Mais cette légère modification est aussi à rejeter parce que les acides gras et le filtre étant mouillés d'alcool à 70°, il est difficile de dissoudre les acides avec de l'éther bouillant: l'éther filtre mal, il s'en perd une quantité notable, l'opération est longue et sale; et puis après, distillé que soit le dissolvant, il reste toujours un peu d'eau dans le ballon (avec notre procédé cette eau est évaporée en même temps que l'alcool) de manière que le chauffage pendant une heure à 100° du résidu du ballon ne soit pas suffisant pour dessécher complètement les acides gras; il faut au contraire les maintenir dans l'étuve pendant plusieurs heures; et l'on ne fait pas ce chauffage prolongé à 100° sans procurer une légère altération des acides arachique et lignocérinique.

Examinons maintenant si la modification recommandée par M. Archbutt porte au moins à des résultats meilleurs que ceux obtenus avec notre méthode générale, dans le cas le plus simple et pour lequel seulement elle pourrait être appliquée.

D'après le tableau que M. Archbutt présente dans sa note, il résulte qu'avec la méthode Renard appliquée comme il a déjà été indiqué, et en appliquant nos coefficients de correction pour la solubilité, il obtient de 4,72 gr. à 4,98 gr. du mélange des acides arachique et lignocérinique, fondant à 71-72° C pour 100 grammes d'huile d'arachide, tandis qu'en suivant notre méthode il obtient (dans les deux essais qu'il a faits) 4,34 gr. et 4,51 gr. du mélange des acides arachique et lignocérinique fondant à 72° C. : ce qui revient à dire, qu'avec sa modification, et dans le peu d'essais pratiqués, il trouverait par 100 grammes d'huile de 0,30 à 0,45 gr. desdits acides de plus que ce qu'il en aurait trouvé en suivant entièrement notre méthode. D'où on pourrait conclure que, au moins dans ce cas simple et isolé d'huile d'arachide pure ou mélangée seulement avec de la bonne huile d'olive, cette modification serait, sinon plus commode, tout au moins plus efficace.

Pour vérifier ces résultats, nous avons analysé (en opérant chaque fois en comparaison avec notre méthode et avec la modification proposée par M. Archbutt, en nous conformant scrupuleusement pour cette dernière à son mode indiqué) trois huiles différentes d'arachide pures.

Voici réunis en deux tableaux les résultats obtenus :

ESTIMATION DES ACIDES ARACHIQUE ET LIGNOCÉRINIQUE DE L'HUILE D'ARACHIDE
D'APRÈS LA MÉTHODE RENARD, MODIFIÉE PAR ARCHBUTT

Qualité de l'huile	Poids de l'huile	Volume de l'alcool à 90°	Température	Coefficient de solubilité	Acides arachique et lignocérinique				
					dissous dans l'alcool	Pesés	Total	% d'huile	Point de fusion, en tube capillaire à bulle avec les deux extrémités ouvertes
	Grammes	cm ³	°C.		Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	°C.
Rufesque extra	10	150	15°	0,058	0,0870	0,3240	0,4110	4,11	73,8 — 74,1
Rufesque fine	10	130	15°	0,058	0,0750	0,3500	0,4250	4,25	73,9 — 74,1
Gambier	10	140	17°,5	0,067	0,0938	0,3372	0,4310	4,31	73,9 — 74,3

ESTIMATION DES MÊMES ACIDES GRAS PAR LA MÉTHODE TORTELLI-RUGGERI

Qualité de l'huile	Poids de l'huile	Volume de l'alcool à 90°	Température	Coefficient de solubilité	Acides arachique et lignocérinique				
					dissous dans l'alcool	Pesés	Total	% d'huile	Point de fusion, en tube capillaire à bulle avec les deux extrémités ouvertes
	Grammes	cm ³	°C.		Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	°C.
Rufesque extra	20	250	15°	0,068	0,1700	0,6900	0,8600	4,30	73,9 — 74,3
Rufesque fine	20	240	15°	0,068	0,1632	0,7328	0,8960	4,48	74 — 74,3
Gambier	20	240	17°,5	0,078	0,1872	0,7158	0,9040	4,52	74,1 — 74,4

De ces tableaux il ressort encore nettement, que non seulement la modification proposée par M. Archbutt n'amène pas à retirer des huiles d'arachide une quantité d'acides arachique et lignocérinique supérieure à celle qu'on obtient par notre méthode, mais que c'est le contraire qui se produit : c'est-à-dire, il est donc vrai, que même dans le cas le plus simple, celui de l'analyse d'huile d'arachide pure, on perd toujours un peu de ces acides gras solides qu'on voulait séparer et estimer, environ 0,20 %.

Après cela nous pouvons par conséquent conclure : que l'idée émise par M. Archbutt de retourner, comme il le conseille, à l'ancienne méthode de Renard pour doser l'huile d'arachide, même en appliquant les coefficients de solubilité indiqués par nous, serait un vrai retour en arrière : ce serait vouloir substituer à une méthode générale une méthode applicable seulement à peu de cas particuliers : ce serait bien plus vouloir remplacer une méthode précise, accompagnée d'une marche opératoire simple, facile et propre, par une méthode plus longue, plus grossière, et qui de plus donne dans tous les cas des résultats moins précis.

LE NOIR VIDAL ET LE NOIR D'ANILINE

Par M. Vidal.

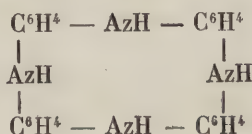
Dans une publication antérieure (septembre 1897, p. 655), j'ai signalé les diverses phases de la formation de mes colorants sulfurés, directs, et établi nettement l'origine diphénylamine ou thio-diphénylamine du Noir Vidal.

J'ai observé par la suite une série de réactions parallèles dans la formation du noir d'aniline et j'ai même pu établir que ce dernier avait, comme mon noir, le p-amidophénol pour générateur.

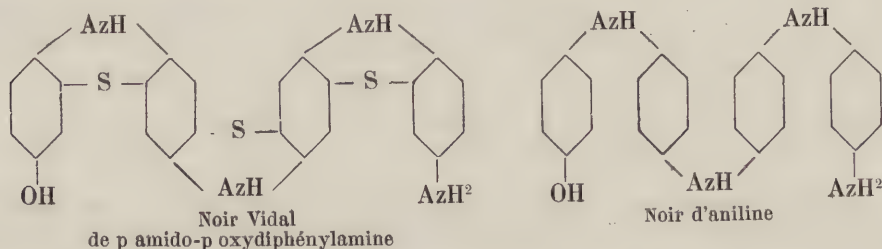
En effet, si en milieu sulfurique concentré, j'agis sur l'aniline, soit par un oxydant de nature chimique (bichromate de potassium) soit par un courant électro-positif, j'observe en premier lieu la formation de p-amidophénol, qui, par une hydratation graduée de l'acide sulfurique se transforme successivement en p-amido-oxydiphénylamine et en noir d'aniline (cette réaction se produit également avec le dérivé parasulfoné de l'aniline, l'acide p-sulfanilique, mais alors avec dégagement de SO_2).

Il résulte donc de cette observation : 1° Que le noir d'aniline a pour générateur le p-amidophénol, ce dernier se formant selon toute probabilité par transposition de phénylhydroxylamine obtenue en premier lieu par l'oxydation de l'aniline en milieu sulfurique concentré ; 2° Que le noir d'aniline comme le noir Vidal est le résultat de condensation de noyaux diphénylamine.

Ceci confirme presque la formule de structure proposée par Goppelsroeder pour le noir d'aniline :



Mais cette formule présente une lacune, le noir d'aniline a la propriété de verdir sous l'influence de certains réducteurs acides, et la teinte verte ainsi produite vire au bleu en milieu alcalin. Ce fait prouve que le noir aniline doit contenir une ou plusieurs fonctions actives et que la formule cyclique que lui attribue Goppelsroeder ne saurait lui convenir. Il faut concevoir une formule avec groupes salifiables libres pour expliquer la faculté qu'a ce colorant de se réduire et de se quinoniser successivement sous l'influence des réducteurs et des oxydants telle que celle que j'ai attribuée au colorant soufré de p-amido-p-oxydiphénylamine.



Les Noirs Vidal confirment d'ailleurs cette hypothèse. Alors que le Noir Vidal de p-amido-p-oxydiphénylamine n'offre pour les alcalis que de faibles affinités le Noir Vidal de p-dioxydiphénylamine en raison de ses deux fonctions phénoliques se combine à la soude avec dégagement notable de chaleur. Mais aussi bien dans le noir d'aniline que dans les divers noirs au soufre sous l'influence des oxydants et des réducteurs des acides et des alcalis les nuances des colorants sont tantôt vertes, tantôt bleues, tantôt noires.

De ce qui précède, l'analogie d'origine, de formation et de caractère, paraît bien établie entre le Noir Vidal et le noir d'aniline et la formule de M. Goppelsroeder avec la modification plus haut indiquée peut s'appliquer au noir d'aniline.

D'ailleurs les faits que j'ai signalés dans mon brevet français n° 307-631 le 30 janvier 1901, c'est-à-dire la condensation de la p-amido-p-oxydiphénylamine en présence d'oxydants pour fournir du noir d'aniline vient de trouver une application. D'après son brevet n° 313035 du

27 juillet 1901 la Compagnie Parisienne des couleurs d'aniline substitue la p-amido-p-oxydiphénylamine à l'aniline pour obtenir des noirs d'oxydation.

Par contre, la formule piazthiolique attribuée par M. Geigy au Noir Vidal et aux autres colorants sulfurés ne saurait concorder avec les observations précédentes et les modes de production des divers colorants sulfurés de la série du Noir Vidal.

En effet : 1° Comment expliquer avec une formule piazthiolique la formation des colorants sulfurés dérivés de thiodiphénylamines ; 2° Comment le p-amidophénol et la phénylène diamine par les p-dioxy, p-diamido et p-amidoxy-diphénylamines qu'ils engendrent peuvent-ils donner naissance au groupe piazthiolique, quand le groupe amido en ortho vis-à-vis de la liaison diphénylamine fait complètement défaut. Par conséquent, si le résultat de SO_2 aqueux à 180° est le même avec des diphénylamines ayant un groupe amido en ortho et des corps ne pouvant pas engendrer des diphénylamines possédant cette condition essentielle pour la formation piazthiolique il faut donc rejeter pour la formation des colorants sulfurés directs, l'hypothèse de Geigy, que les analogies observées entre le noir d'aniline et le Noir Vidal suffisent de leur côté à détruire.

SUR L'EMPLOI DU PERMANGANATE DE POTASSE DANS LE BLANCHIMENT DES MATIÈRES ORGANIQUES (COTON, LIN, CELLULOSE)

Par M. Aug. Schmidt.

Le blanchiment du coton au permanganate de potasse a, comme celui à l'eau oxygénée, l'avantage de ne pas attaquer la fibre comme l'ancien procédé au chlorure de chaux.

La quantité de permanganate à employer est assez minime. 500 grammes de ce sel suffisent pour 100 kilogrammes de filés de coton ayant déjà subi le traitement préalable au blanchiment, lessivage, rinçage à l'acide et à l'eau pure.

Voici la façon de procéder :

1° Traitement des filés par la solution acide de permanganate.

On se sert d'une solution de permanganate de potasse ne devant pas contenir plus de 0,003 %, c'est-à-dire 30 milligrammes de permanganate de potasse par litre d'eau ; cette solution doit être convenablement acidifiée par l'addition d'acide sulfurique, le coton est introduit dans des bacs contenant cette solution et travaillé jusqu'à complète décoloration du liquide ;

2° Après cette opération le coton est lavé à grande eau, ce qui élimine une grande partie de l'oxyde de manganèse adhérent à la fibre ;

3° Après le lavage, le coton est traité à l'acide sulfureux pour éliminer le précipité de peroxyde de manganèse ; on emploie pour cette opération une solution très étendue d'acide sulfureux. On peut préparer cette dernière soit par l'acide sulfureux liquide qu'on trouve aujourd'hui couramment dans le commerce, soit en employant le bisulfite de soude en solution étendue d'eau et convenablement additionnée d'acide sulfurique pour mettre l'acide sulfureux en liberté ; la quantité nécessaire d'acide sulfureux est très faible et doit être proportionnée au poids du permanganate employé ;

4° Lorsque l'oxyde de manganèse est entièrement dissous, on rince jusqu'à élimination de toute trace de sel de manganèse ;

5° Pour terminer, le coton est passé dans un bain léger de carbonate de soude pour éliminer toute trace d'acide.

Le blanchiment peut être fait dans des bacs en bois dont les parois réduiront, il est vrai, au début, une partie du permanganate, mais elles seront bientôt couvertes d'une couche protectrice de bioxyde de manganèse.

La perte de poids du coton au blanchiment est insignifiante.

Le prix de revient de ce mode de blanchiment peut être calculé d'après les données suivantes ; il faut pour 100 kilogrammes de fil de coton sec :

500 grammes permanganate de potasse
400 grammes acide sulfurique à 60° Bé.
660 grammes bi-sulfite de soude à 38° Bé.

La méthode de blanchiment du lin par l'exposition sur le pré est aujourd'hui presque entièrement remplacée par les procédés au chlorure de chaux; mais on en connaît les effets désastreux sur la durée des tissus.

Pour parer aux inconvénients du blanchiment au chlore, on a fait des essais pour lui substituer le permanganate de potasse dont l'emploi, tout en permettant de mener les opérations plus rapidement, n'a aucune action destructive sur la fibre.

Le procédé que nous décrivons étant basé sur l'emploi exclusif du permanganate de potasse, donne les quantités maxima à employer; elles pourront être réduites proportionnellement par l'application du procédé mixte de blanchiment sur le pré et au permanganate.

Pour éliminer les produits pectiques, le fil de lin est soumis à une série de bains alcalins (solution de carbonate de soude à 5 % du poids du fil) qu'on fait alterner avec les bains de blanchiment au permanganate de potasse (1 % du poids du fil).

Les opérations se font dans l'ordre suivant :

1. Lessivage au bain alcalin (5 % de carbonate de soude) suivi d'un rinçage.
2. Lessivage au bain alcalin (5 % de carbonate de soude) suivi d'un rinçage.
3. Blanchiment avec 1 % permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
4. Lessivage au bain alcalin, 2 1/2 % de carbonate de soude; rinçage.
5. Blanchiment au permanganate, rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
6. Lessivage avec 2 1/2 % carbonate de soude; rinçage.
7. Blanchiment au permanganate, rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
8. Lessivage et rinçage avec 2 1/2 % carbonate de soude; rinçage.
9. Blanchiment au permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
10. Lessivage avec 2 % de carbonate de soude; rinçage.
11. Blanchiment au permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
12. Lessivage avec 2 % de carbonate de soude et rinçage.
- 13-15. Trois opérations successives de blanchiment au permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.

En suivant les indications ci-dessus on obtient du fil de lin d'une blancheur irréprochable.

Les opérations du blanchiment du fil se font dans des bacs en bois, la concentration des bains à employer ne doit pas dépasser 10 grammes de permanganate par hectolitre d'eau, cette solution doit être légèrement acidifiée avec de l'acide sulfurique.

La solution d'acide sulfureux destinée à éliminer le peroxyde de manganèse qui se dépose sur le fil de lin doit être très étendue; on peut la préparer avec l'acide sulfureux liquide ou avec le bisulfite de soude, ce dernier doit être préalablement traité par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la mise en liberté de l'acide sulfureux.

Par le procédé de blanchiment que nous venons de décrire, le fil de lin perd en chiffres ronds 20 % de son poids.

Le prix de revient pour les matières à employer peut être calculé d'après les données suivantes :

Pour 100 kilogrammes de fil de lin (séché à l'air libre) il faut au maximum :

9	kilog. permanganate de potasse
7,200.	» acide sulfurique à 60° Bé
11,200	» bi-sulfite de soude à 38° Bé.

Par l'emploi d'un procédé mixte, comportant le blanchiment alternatif sur le pré et au permanganate de potasse, tel qu'on devrait l'appliquer dans la pratique, les quantités de matières à employer seraient naturellement réduites de beaucoup, surtout pour le permanganate.

En traitant la cellulose brute par le permanganate de potasse en solution très étendue et acidifiée à l'acide sulfurique ou à l'acide chlorhydrique, on obtient un produit d'une grande blancheur et supérieur en qualité à celui blanchi au chlore; le procédé s'applique aussi bien à la cellulose obtenue par le procédé à la soude qu'à celle obtenue par le procédé au bisulfite. On obtient le maximum de décoloration en ajoutant la solution étendue de permanganate jusqu'à cessation de réduction de ce sel, on détruit ainsi par oxydation toutes les matières incrustantes sans que la fibre subisse la moindre altération.

La consommation de permanganate est très variable selon la nature et la provenance de la cellulose, elle peut être de 1 1/2 % à 14 % du poids de la cellulose séchée à une température de 100°, c'est-à-dire entièrement privée d'eau. Il est évident que ce procédé de blanchiment n'est d'un emploi avantageux que lorsqu'il s'agit de cellulose n'exigeant qu'une faible proportion de permanganate. Les fabricants désireux d'appliquer ce mode de blanchiment auront donc intérêt à modifier leurs procédés de production de cellulose brute pour l'obtention de pâtes faciles à blanchir.

Les opérations du blanchiment devront être conduites d'après les indications suivantes :

Première opération. — Traitement de la cellulose par la solution de permanganate de potasse acidifiée ;

On divise la cellulose dans de l'eau (25 à 30 parties d'eau pour 1 partie de cellulose sèche).

On aura déterminé par un petit essai préalable la proportion exacte de permanganate à employer.

On introduit dans la masse de cellulose, en la brassant vigoureusement, la quantité voulue de permanganate en solution à la concentration de 100 grammes par hectolitre d'eau ; cette solution doit être acidifiée à raison de 60 parties d'acide sulfurique à 60° B^e ou de 900 parties d'acide chlorhydrique à 20° B^e pour 100 parties de permanganate de potasse. D'après nos essais l'acide sulfurique donne de meilleurs résultats.

Le traitement par la solution acide de permanganate se fait à froid ; la façon de procéder la plus rationnelle consiste à faire les additions de la solution par petites portions, en attendant chaque fois que la réduction soit complète avant une nouvelle addition, ce qui est facile à constater par la disparition de la coloration violette.

Deuxième opération. — Lavage à froid de la cellulose par de l'eau [souvent renouvelée].

Si l'on tient à obtenir une cellulose particulièrement blanche, ce lavage doit se faire avec une eau additionnée de carbonate de soude dans la proportion de 1/10 %.

Troisième opération. — Traitement de la cellulose teinte en brun par la précipitation du peroxyde de manganèse, dans un bain très étendu d'acide sulfureux.

La quantité d'acide sulfureux à employer est très minime et doit être déterminée par un essai préalable pour chaque cas spécial. L'acide sulfureux est d'un usage courant dans les fabriques de cellulose mais dans le cas où l'on en manquerait, on peut se servir de bisulfite de soude à 38° convenablement étendu d'eau et additionné d'acide sulfurique à 60° dans la proportion de 33 parties pour 100 de bisulfite.

Quatrième opération. — Lavage à grande eau jusqu'à complète disparition de toute trace de sel de manganèse.

Il est à remarquer que la cellulose destinée à être blanchie au permanganate devra au préalable être lavée très soigneusement, de façon à en éliminer toutes les matières solubles pouvant exercer une action réductrice sur le permanganate afin d'éviter une consommation inutile de ce sel.

La cellulose pure n'étant pas attaquée par les solutions étendues de permanganate, on peut procéder aux opérations du blanchiment dans des récipients en bois ; il s'y produira, il est vrai, dans les premières opérations une réduction partielle des bains de permanganate, mais cette action réductrice cessera dès que la surface du bois sera complètement oxydée.

Les opérations du blanchiment font perdre à la cellulose brute de 4 à 10 % de son poids primitif.

Pour le calcul du prix de revient de ce mode de blanchiment, nous prendrons comme exemple une cellulose exigeant une quantité de 2 % de son poids (étant sèche) de permanganate.

Permanganate.	2	kilogr.
Acide sulfurique 60° B ^e	1,200	»
Bi-sulfite de soude à 38° B ^e	2,400	»
Acide sulfurique 60° B ^e	0,800	»
Carbonate de soude.	0,500	»

FERMENTATIONS

La production de la diastase pendant la germination de l'orge.

Par M. R. E. Evans.

(Journ. of the feder. Inst. of Brewing, 1900, p. 239.)

La détermination du pouvoir diastasique se fait habituellement par la méthode bien connue de Lintner, mais le procédé présente quelques inconvénients ; d'abord il est très difficile de mesurer exactement des quantités aussi faible que $1/10$ de centimètre cube et la plus légère erreur dans le volume conduit à des écarts considérables pour le pouvoir diastasique, l'opération est longue et certains tubes peuvent subir l'action saccharifiante plus longtemps que d'autres ; on peut, il est vrai, obvier à ce défaut, en ajoutant la liqueur de Fehling, dans l'ordre inverse de celui qu'on a suivi pour l'infusion de malt. Mais le plus grand défaut du procédé de Lintner consiste dans la difficulté d'évaluer chaque degré d'activité diastasique au-dessous de la normale, en effet, si le deuxième tube répondant à 0,2 cc. d'infusion est entièrement réduit, on peut en conclure seulement que le pouvoir diastasique est compris entre 50 et 100, mais sans avoir d'indications plus approchées. D'autre part, si l'on opère avec des malts verts, dont le pouvoir diastasique est très supérieur à 100, il faut diluer l'infusion de malt, et l'on ne se trouve plus ainsi dans des conditions strictement comparatives.

D'après cela, j'ai modifié la méthode de la façon suivante : 25 grammes de malt finement moulu sont placés avec 500 centimètres cubes d'eau dans un flacon fermé, on agite de temps à autre pendant 4 heures, durée considérée ordinairement comme convenable pour l'extraction totale de la diastase, mais il me paraît que ce temps pourrait être abrégé fortement. Pendant cette digestion, on dissout 2 grammes d'amidon soluble dans 20 centimètres cubes d'eau bouillante et on dilue à 100 centimètres cubes. L'infusion de malt est filtrée, on rejette les 20 ou 30 premiers centimètres cubes, puis on mesure très exactement 1 centimètre cube de l'infusion et on l'ajoute à la solution d'amidon. Le tout est maintenu à $70^{\circ}\text{F} = 21^{\circ}\text{Centigrades}$ pendant 1 heure.

On prépare 10 tubes à essai, et on y verse des quantités croissantes de liqueur de Fehling, 0,5 cc., 1 centimètre cube, 1,5 cc., etc. ; puis on verse dans chaque tube 10 centimètres cubes de la solution d'amidon saccharifiée. En soufflant dans la pipette, le mélange est suffisamment intime. Tous les tubes sont placés dans un bain-marie, bouillant pendant 10 minutes. Le dernier tube contient pour 10 centimètres cubes de la solution d'amidon, 0,1 cc. de l'infusion de malt et 5 centimètres cubes de Fehling, c'est donc le premier tube de Lintner. On obtiendra donc le pouvoir diastasique suivant Lintner en multipliant par 10 le numéro du tube exactement réduit, ou par 20 centimètres cubes la quantité de Fehling correspondante. Par exemple si le sixième tube avec 3 centimètres cubes Fehling est entièrement réduit, tandis que le septième avec 3,5 cc. est encore un peu bleu, la réduction répandait à 3,2 cc. de Fehling, c'est-à-dire que le pouvoir diastasique serait 64. Si l'on veut rendre la méthode encore plus sensible, il n'y a qu'à faire une nouvelle série de tubes recevant 3 centimètres cubes, 3,1 cc., 3,2 cc. de Fehling.

Si l'on juge utile de faire une correction pour les sucres préexistants du malt, on peut l'effectuer par une marche analogue en faisant bouillir préalablement les 10 centimètres cubes de solution amidonnée saccharifiée et y ajoutant 0,1 cc. de l'infusion.

La vie du grain d'orge peut être suspendue par suppression d'humidité et reprendre lorsqu'on lui rend l'eau nécessaire, en effet, si l'on prend de l'orge trempée pendant 48 heures, et qu'on la sèche à 50° pendant 24 heures, puis pendant trois jours sur l'acide sulfurique, le grain paraît mort. Il suffit de le tremper de nouveau pour que le développement reprenne et continue normalement.

Le grain dans les conditions de conservation habituelle a une vie ralentie, comme le montrent la diminution continue de poids et le dégagement de gaz carbonique. La reprise de vie par la germination n'est pas due à l'action d'enzyme, car si l'on trempe le grain dans de l'eau contenant $1/300$ de chloroforme, la vitalité est définitivement détruite, tandis que, comme on sait, le chloroforme ne fait pas disparaître l'énergie des enzymes.

L'orge, comme l'ont montré Brown et Morris, contient un enzyme saccharifiant, la diastase de translocation. Cette diastase ne peut liquéfier l'amidon, tandis qu'elle agit sur l'amidon soluble.

On le constate de la manière suivante : 10 grammes de fécule sont réduits en empois avec 200 centimètres cubes eau bouillante. Cet empois est placé dans un flacon fermé et additionné après refroidissement de 0,6 cc. de chloroforme pour prévenir l'action des microorganismes. On agite bien et on ajoute 5 grammes d'orge fraîchement moulignée et on abandonne à $15-16^{\circ}$; la matière devient plus fluide, mais après 14 jours, il y a encore beaucoup d'amidon. Cet essai rapide avec de l'amidon d'orge donne exactement le même résultat, sauf que la solution est beaucoup moins gélatineuse, mais après une longue durée de contact, on a toujours une réaction bleue intense à l'iode et il est impossible de filtrer. Si au contraire on emploie de l'amidon soluble, par exemple celui utilisé pour la méthode Lintner, la réaction bleue disparaît très vite, en quelques heures ; elle est remplacée par une teinte rouge brique, qui diminue peu à peu d'intensité et au bout de 30 heures, il n'y a plus de coloration.

Il est bien connu que l'amidon d'orge n'est pas convenable pour étudier l'action de la diastase ; il n'est susceptible d'être attaqué par celle-ci que pendant la germination, après avoir subi l'influence d'un enzyme qui est peut-être différent de la diastase ordinaire du malt, mais sans qu'il y ait certitude

à cet égard. Il semble probable pourtant que l'on a affaire à un enzyme distinct, car en traitant de l'amidon ordinaire par une infusion froide de malt, en présence de chloroforme, aucune action ne se manifeste même après plusieurs mois. Cette action est cependant des plus importantes pour le malteur, et la valeur du malt est largement influencée pour l'étendue de cette désagrégation préliminaire. Elle marche des cellules les plus voisines du germe vers l'endosperme, et dès qu'elle a atteint un certain point, la saccharification par la diastase commence, et le sucre formé est utilisé par le germe. Le but du malteur est de libérer ainsi la plus grande quantité possible de grains d'amidons, et d'en dissoudre le moins possible, et de là peut être réalisé seulement par une longue germination à basse température.

Dans l'évaluation du pouvoir diastatique du malt, nous estimons seulement les enzymes produisant des sucres capables de réduire le Fehling aux dépens de l'amidon, mais il est probable que ce ne sont pas les seuls. Actuellement nous ne sommes pas en état de déterminer les enzymes qui préparent les grains d'amidon à subir l'action de la diastase et nous ne pouvons juger leur action, que par l'examen microscopique des grains. Mais cependant si nous prenons jour par jour des échantillons d'orge en germination, et que nous déterminions leur extrait à la façon habituelle à 65°, nous devons constater, en tenant compte de l'humidité des grains, un accroissement d'extrait, qui sera une mesure au moins grossière de l'action de ces enzymes. L'influence de ces enzymes est beaucoup plus intimement liée à la vie du grain que la diastase, elle est beaucoup plus modifiée par la chaleur et les antiseptiques, et enfin le caractère du grain d'amidon en dépend, car une infusion froide de malt vert agit beaucoup mieux sur l'amidon d'orge que sur celui de maïs.

L'extraction suivant des résultats obtenus par Hilger et Backa montre les modifications qui se produisent pendant la germination.

	Orge	Orge trempée	Malt vert	Malt séché
Humidité	14,47	43,34	47,95	8,43
Azote total	1,80	1,75	1,75	1,54
Azote insoluble	1,67	1,68	1,37	1,16
Azote soluble	0,13	0,07	0,38	0,38

Dans les matières azotées solubles, les peptones et les acides amidés augmentent pendant la germination, mais les peptones décroissent pendant le touraillage.

Nous avons fait une série d'essais par la méthode indiquée sur un lot d'orge Californie depuis la trempé jusqu'au touraillage accompli : On prenait échantillon chaque matin, on broyait de suite dans un mortier de façon à ce qu'aucun grain ne reste intact. On employait 25° pour le pouvoir diastatique et on déterminait l'humidité à 100° jusqu'à poids constant. Cette orge a été travaillée dans de très bonnes conditions et le malt a donné d'excellents résultats.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Jours	Humidité	Pouvoir diastatique	Pouvoir diastatique pour la matière sèche
1 ^{er} Jour	42,5	16	27,8
2 ^e »	42,3	26	45,0
3 ^e »	42,6	34	59,2
4 ^e »	41,3	56	95,4
5 ^e »	40,6	38	63,9
6 ^e »	41,8	34	58,4
7 ^e »	40,2	30	50,1
8 ^e »	39,9	36	60
9 ^e »	40,4	48	85,5
10 ^e »	38,0	44	71
11 ^e 1 ^{er} jour de touraillage	6,3	58	62
13 ^e »	7,0	58	62
13 ^e »	0,5	28	28,1
Malt terminé	1,3	28	28,3

On a comparé avec une orge de qualité inférieure, les couches chauffant, les pelletages rares, et le malt produit très médiocre.

1 ^{er} Jour	46,2	18	33,4
2 ^e » température 60° F	47,2	18	34,1
3 ^e » » 65° F	47,9	45	86,3
4 ^e » » 70° F	45,9	76	140,5
5 ^e » » 75° F	45,7	106	195,2 plumates $\frac{3}{4}$
6 ^e » » 82° F	47,0	97	183 » $\frac{9}{10}$

La différence entre les deux tableaux est très marquée et montre bien quels résultats peuvent fournir les méthodes de maltages défectueuses, ainsi que l'influence d'une croissance excessive sur la production de la diastase.

Dans la première couche, l'accroissement de pouvoir diastasique est régulier jusqu'au quatrième jour; qui répond au maximum, il diminue jusqu'au septième jour, puis remonte, le deuxième maximum relatif ayant lieu le neuvième jour. Pendant les 48 premières heures de touraillage, il y a une diminution très faible parce qu'il s'agit d'une simple dessiccation, mais ensuite on voit une forte destruction de diastase. Le malt terminé montre un léger accroissement, mais l'écart ne dépasse pas les erreurs d'expérience.

Dans la deuxième couche, l'accroissement de diastase est très rapide jusqu'au cinquième jour, puis il y a une légère diminution due à ce que cette diastase est en partie utilisée par la plante.

Nous pouvons conclure de là, qu'il y a une forte réserve de matières azotées qui peuvent être converties en enzymes; si les circonstances sont favorables, la quantité d'enzyme est en excès par rapport à celle qui est nécessaire pour la conversion de l'amidon.

Dans la marche normale de la germination, il n'y a pas d'absurdité à admettre que les enzymes, peuvent être absorbés par la plante, comme toute autre matière azotée soluble, et il est possible que dans la germination lente et froide, la production et l'absorption de diastase se compensent. Si au contraire la croissance est active, il y a un excès de diastase créée. Il est encore possible que ces différences entre la germination lente et la germination rapide répondent aux variations de stabilité signalées entre les grains d'hiver et de printemps.

Je regrette de n'avoir pas déterminé le pouvoir diastasique de l'orge, mais j'ai fait ce dosage ensuite sur deux autres échantillons.

	Humidité	Pouvoir diastasique	Pouvoir diastasique pour la matière sèche
Orge anglaise	14,3 %	26	30,3
» Californie.	9,9 »	18	20

On a fait d'autres essais pour étudier l'influence de la composition de l'eau employée à la trempe au point de vue de la production de diastase.

L'eau contenant du fer et notamment à l'état de composé ferrique, a la réputation d'avoir une fâcheuse influence sur la germination, et il en est de même pour les eaux nitrates quoique à un degré plus faible; mais les expériences sont difficiles à réaliser pratiquement.

On a recommandé souvent, sur le continent l'emploi de chaux ajoutée à l'eau de trempe, on ne voit guère d'autre action utile que de prévenir la moisissure. On a fait tremper de l'orge dans de l'eau contenant 0,112 % CaO et, pour comparer, une autre partie de même orge dans de l'eau titrant 0,2 % acide lactique, enfin comme contrôle, toujours la même orge, trempée à l'eau distillée.

On ne change pas l'eau de trempe, cette opération dure 43 heures. L'eau avec de la chaux était alcaline, les deux autres acides. L'orge trempée à l'eau distillée piqua la première, ensuite celle avec l'eau de chaux, enfin plus tard celle à l'acide lactique. La couleur était la plus foncée avec la chaux, la plus pâle avec l'acide lactique.

On a déterminé les pouvoirs diastasique le neuvième jour après la trempe; la germination était peu avancée, à cause de la basse température.

	Humidité	Pouvoir diastasique	Pouvoir diastasique pour la matière sèche
Eau de chaux	32 %	28	41
» distillée.	36,9 »	32	50
Acide lactique	38,4 »	32	50

La chaux diminue donc le pouvoir diastasique en augmentant la couleur.

Quatre jours plus tard le malt vert est séché à 130° F et on détermine l'extrait à 65° pendant 1 heure et demie.

Eau de chaux.	76	livres par quartée de 336 livres
» distillée	80,6	» » »
Acide lactique.	80,9	» » »

L'eau de chaux diminue donc l'extrait de malt, et l'effet doit être encore bien plus marqué dans les conditions de travail industriel ⁽¹⁾.

La production de diastase dans le grain a pour but de préparer des aliments à l'embryon. Il a paru intéressant de chercher ce qui arriverait si l'on donnait à l'embryon des aliments tout préparés de manière à le dispenser de recourir aux matières de réserve.

On a employé une orge anglaise; une partie trempée à l'eau distillée, l'autre dans une solution de

(1) Les doses de chaux employées à la trempe de l'orge sont bien inférieures à celle qu'Evans a utilisée; en effet, on ne met guère plus de 500 grammes de chaux éteinte brute par mètre cube, et souvent une dose moitié moindre. Or 500 grammes répondent à environ 0,035 CaO % au lieu de 0,112 indiqué par Evans. Il n'est donc pas surprenant que les effets soient très différents. De plus l'eau de chaux ne séjourne en pratique que 6 à 8 heures au contact du grain, tandis qu'Evans a laissé en contact 43 heures, supprimant en même temps toute aération. Ce sont donc des essais très éloignés des conditions pratiques du continent. (Note du Trad.)

sucres de cannes à 10 %, enfin une dernière dans l'eau chloroformée. On détermine le résidu solide de l'eau de trempage.

N° 1, eau distillée	0,527 % de l'orge
N° 2, eau chloroformée	0,633 % »

L'eau épuise davantage le grain mort que le vivant.

On a fait ensuite germer les échantillons 1 (eau distillée) et 2 (solution de sucre), à basse température et après huit jours on a trouvé :

	Humidité	Pouvoir diastasique	Pouvoir diastasique pour la matière sèche
N° 1, eau distillée	42,81 %	55	96
N° 2, eau sucrée	37,2 »	20	31,9

On arrose l'échantillon 2 et on continue la germination pendant sept jours encore ; les pouvoirs diastatiques rapportés à la matière sèche deviennent alors : 77 pour le n° 1 et 60,9 pour le n° 2.

La présence de sucre assimilable dans l'orge restreint donc le développement de diastase et, en continuant la germination à basse température, une partie de la diastase est absorbée.

Si les autres enzymes se comportent de même, l'orge la plus riche en hydrates de carbone solubles serait la plus difficile à travailler pour le malteur.

Des résultats précédents, il semble constant que le pouvoir diastasique du malt terminé diffère, mais faiblement de celui de l'orge crue ; il n'est pas douteux que les deux enzymes sont différents mais on ne peut affirmer que l'enzyme détruit a le même caractère que celui subsistant. La quantité totale de diastase créée pendant la germination est en excès par rapport à ce qui reste dans le malt terminé, mais de ce reste on ne peut tirer aucune indication, quant à la diastase créée et détruite, il semble cependant qu'il existe pour chaque classe d'orge une limite pour le pouvoir diastasique ; on a fait beaucoup d'essais pour déterminer l'influence de l'humidité de l'air et de la température sur cette limite, mais si aucun moyen n'existe pour apprécier les modifications intenses par la production de diastase, l'évaluation du pouvoir diastatique sera pour le malteur un excellent guide.

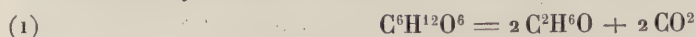
Chaleur dégagée par la fermentation alcoolique.

Par M. ADR. J. BROWN.

(*Journ. of the Feder. Institut of Brew.*, 1901, p. 93.)

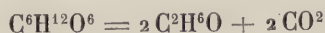
L'étude chimique de la fermentation alcoolique montre seulement, au moins jusqu'ici, qu'il ne s'agit pas d'une oxydation ordinaire et que l'arrangement moléculaire du sucre doit jouer un rôle ; mais elle ne fournit aucun renseignement sur les causes du dégagement de chaleur connu depuis longtemps. La thermochimie permet, au contraire, d'arriver à une explication satisfaisante.

M. Berthelot a remarqué le premier qu'en considérant l'équation



La chaleur de combustion d'une molécule de glucose était de 713 cal. (grandes calories), tandis que celle de 2 molécules d'alcool représentait seulement 642 calories. Il y a donc là un déficit de 71 calories par molécule-gramme de glucose changée en alcool et acide carbonique, c'est-à-dire que les changements dans l'arrangement moléculaire du glucose ont pour conséquence un dégagement de chaleur.

Von Rechenberg a trouvé, d'autre part, 709 calories comme chaleur de combustion du glucose et il en a déduit 269 calories comme chaleur de formation d'une molécule-gramme de glucose à partir des éléments. D'autre part, la formation de 2 molécules d'alcool dégage 148 calories à partir des éléments et celle de 2 molécules d'acide carbonique encore 188 calories, par suite, la formation d'alcool et d'acide carbonique à partir des éléments dégage en tout, pour 2 molécules, 336 calories, tandis qu'il faut en fournir 269 pour décomposer la molécule de glucose en C^6 , H^{12} et O^6 , donc l'équation



répond finalement à un dégagement de chaleur de 67 calories.

Au point de vue thermochimique, les sucres fermentescibles peuvent être considérés comme des corps explosifs. M. Berthelot a calculé aussi la chaleur dégagée dans la fermentation du glucose d'après l'équation (1), et il arrive à un dégagement de chaleur de 33 calories par molécule-gramme de glucose.

Plus tard, enfin, M. Berthelot a tenu compte de l'acide succinique et de la glycérine produits d'après l'équation de Pasteur et la chaleur dégagée par gramme-molécule de glucose est devenue 32,07 cal.

Ce nombre est obtenu d'une manière indirecte et il serait certainement plus précis de faire une détermination directe. Celle-ci a été tentée par Bouffard (*C. R.*, 1895, t. CXXI, p. 357).

Il a opéré dans le calorimètre de Berthelot avec 1 litre de moût de raisin, et dans six expériences il a obtenu des résultats concordants, conduisant à un dégagement de 23,5 cal. par molécule-gramme de dextrose.

Une des grandes difficultés de ces essais consiste dans l'influence de la température extérieure et la correction pour cette cause atteignait 25 % de la quantité totale de chaleur dans les expériences de Bouffard.

Cette influence du milieu extérieur serait proportionnellement beaucoup moindre si l'on opérait sur des quantités plus grandes de liquide en fermentation et, en particulier, la surface libre serait réduite relativement à la masse.

D'après cela, les récipients servant à la fermentation dans une brasserie paraissent devoir convenir à une telle recherche, la masse du liquide étant assez forte pour que l'influence du refroidissement extérieur devienne négligeable, ou soit au moins réduite au minimum.

On peut, du reste, employer pour la fermentation des récipients utilisables comme calorimètre et c'est ce que l'auteur pense avoir réalisé de la manière suivante :

La cuve était en cuivre mince, recouverte d'une couche de bois de 25 millimètres d'épaisseur; elle était rectangulaire et ses dimensions étaient : 2^m,73 de longueur, 1^m,21 de large et 1^m,81 de profondeur. La surface supérieure était libre mais recouverte d'une couche de mousse de 30 centimètres, laquelle servait d'isolant. Le poids du cuivre étant connu, on pouvait aisément avoir la masse en eau et toute équation est superflue pendant l'essai, le dégagement d'acide carbonique donnait un mouvement suffisant.

La correction de refroidissement ne peut être négligée même dans ces conditions; nous verrons plus tard comment on l'établit.

Pour arriver à la chaleur dégagée, il faut déterminer :

1° L'élévation de température du liquide en un temps donné;

2° La quantité de sucre fermentée dans le même temps;

3° La chaleur spécifique du liquide.

Pour l'élévation de température il n'y a aucune difficulté. On a employé un thermomètre différentiel de Beckmann. La détermination du sucre fermenté est beaucoup moins aisée. On ne peut songer au polarimètre puisque le moût contient plusieurs hydrates de carbone différents, et notamment du glucose et du levulose à côté du maltose. La même difficulté se présente pour la liqueur de Fehling, puisque les trois sucres existants ont des pouvoirs réducteurs différents.

L'auteur a employé la variation du poids spécifique. On prend des échantillons de moût au début et à la fin d'un essai, on chasse l'alcool et on prend le poids spécifique; la différence de ces deux nombres divisés par le facteur répondant au maltose fournit le poids de sucre fermenté.

Il est vrai que les facteurs du glucose et du levulose ne sont pas identiques à celui du maltose, mais l'écart est très faible par rapport à celui que présentent les pouvoirs rotatoires ou réducteurs.

La chaleur spécifique du moût en fermentation a été déterminée par la méthode des mélanges; elle est presque constante et on peut admettre pour elle la valeur 0,968.

Partie expérimentale. — Lorsque le moût est en fermentation énergique et à une température convenable, on note la température du moût, celle de l'enceinte et on prend du liquide un échantillon dont on arrête la fermentation par agitation avec de l'acide salicylique. Un volume connu est privé d'alcool en le chauffant doucement, puis on ramène au volume primitif et on prend la densité au picnomètre.

Plus tard, quand la température du moût s'est élevée de 1 à 2 degrés, on répète l'opération précédente, on note exactement l'heure de chaque prise d'échantillon. Le détail d'une expérience est donné au tableau suivant :

	I	II
Temps	midi	5 h. 45
Température de l'enceinte	17°	19°
» du moût approximative	17°,2	19°,2
» exacte du moût	4°,96	2°,955
Densité du moût desalcoolisé	1 053, 624	1 047, 173
Maltose apparent % cc. par réduction	8, 776	6, 972
Densité du moût avant desalcoolisation.	1 051, 899	1 043, 596

Le facteur du maltose, d'après la concentration approximative obtenue par réduction, est 0,393 et, par suite, le maltose fermenté par 100 centimètres cubes est :

$$\frac{1\,053,624 - 1\,047,173}{3,93} = 1,6415 \text{ gr.}$$

De cette quantité environ 4 % sont passés à l'état de glycérine, dont le facteur en solution étendue est 0,233, donc il faut ajouter au poids précédent 0,039, ce qui donne 1,6805 comme poids de maltose.

L'élévation de température locale est 4,960-2,955 ou 2°,005 et la chaleur spécifique du moût est 0,9678; en tenant compte de la masse en eau du cuivre, 0,68 pour une capacité de 100 grammes d'eau,

on trouve finalement que la quantité de chaleur dégagée est 195,36 cal. et pour 1 gramme de maltose 116,2 cal.

L'acide carbonique qui se dégage saturé de vapeur d'eau donne lieu à une correction; en effet, 1 gramme de maltose fournit 0,464 de CO_2 , contenant à l'état de saturation 0,004 gr. d'eau, dont la vaporisation absorbe 2,2 cc. La chaleur dégagée devient donc 118,4 cal. Une autre méthode permet un contrôle.

H. T. Brown, Hern et Pauk ont montré que la variation de volume du liquide pendant la fermentation est très petite et peut être négligée dans la plupart des cas; par conséquent, la différence du poids spécifique avant et après fermentation doit répondre à l'acide carbonique dégagé puisque c'est là le corps qui se sépare du liquide.

D'après nos essais cités plus haut, les densités étaient 1051,399 au début, et 1043,596 à la fin et, par suite, le poids de 100 centimètres cubes de liquide est :

$$\begin{array}{r} 105,1399 \text{ gr.} \\ 104,3596 \text{ »} \\ \hline \text{Différence } 0,7803 \text{ gr.} \end{array}$$

qui doit représenter le poids de CO_2 dégagé par 100 centimètres cubes de liquide; or, d'après Pasteur, 1 gramme de sucre $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ fournit 0,464 gr. d'acide carbonique et, par suite, 0,7803 d'acide carbonique répondent à $\frac{0,7803}{0,464}$ ou 1,6817 de maltose, en prenant ce chiffre, au lieu de celui trouvé d'après le poids spécifique, la chaleur dégagée par 1 grammé de maltose fermenté est de 118,39 au lieu de 118,4 trouvés par la première méthode.

Le tableau suivant donne les résultats de quatre expériences.

	Température moyenne du moût	Température moyenne de l'enceinte	Calories trouvées
N° 1.	16,8	17,5	121,9
N° 2.	18,2	18,0	118,4
N° 3.	17,0	14,7	116,1
N° 4.	19,3	13,7	111,7

Ces nombres n'ont subi aucune correction dans l'influence de l'enceinte, mais celle-ci est apparente, en effet, au n° 1 où l'enceinte à 0°,7 en plus on trouve 121,9, tandis qu'au n° 4 où l'enceinte à 5°,6 de moins, le chiffre est 111,7; c'est le n° 2 qui représente les conditions les plus favorables, puisque la température de l'enceinte est, en moyenne, la même que celle du moût à 0,2 près. Il était nécessaire pourtant de représenter par une courbe les résultats et d'en déduire la correction pour chacun d'eux. L'auteur trouve ainsi 119,2 cal. par 1 gramme de maltose, soit pour 1 molécule de glucose 21,4. Bouffard a trouvé 23,1, il faudrait y ajouter 0,4 pour la vaporisation de l'eau saturant CO_2 dégagé.

La concordance serait donc assez bonne, mais elle est plus apparente que réelle. Bouffard emploie du glucose, c'est-à-dire un sucre directement fermentescible, tandis que l'auteur utilise du maltose qui doit être d'abord inverti. Le saccharose s'invertit avec dégagement de 3,8 cal. et, d'après Slohmann et Langhein, le maltose dégage 3,1 cal. en se dédoublant en 2 molécules de glucose, il faudrait donc faire subir au chiffre de Brown cette correction.

Brown pense bien que sa méthode, tout comme celle de Bouffard, prête à la critique et peut-être aucun des nombres de Brown et de Bouffard n'est-il le vrai, mais ils proviennent au moins de déterminations directes.

L'auteur espère que la publication de ses essais attirera l'attention sur l'état insuffisant de nos connaissances au point de vue de la thermochimie de la fermentation et ouvrira un large champ de recherches.

Note du traducteur. — Il faut remarquer que la correction de refroidissement n'a pas été faite et qu'on s'est borné à la rendre la plus petite possible en égalisant à peu près les températures de l'enceinte et du moût; mais en 6 heures, il est impossible d'admettre que les échanges de températures soient insignifiants. Quant à la correction tentée à l'aide de la courbe représentative des résultats en fonction des différences de température entre le moût et l'enceinte, je ne pense pas qu'on puisse la considérer comme ayant une grande valeur au point de vue calorimétrique; en outre, même à 190° on a un entraînement d'alcool par l'acide carbonique; une partie de celui-ci se dissout et rien ne prouve que la couche de mousse constitue un isolant suffisant pour empêcher non seulement le refroidissement mais encore l'évaporation. Ceci étant dit à titre de simple remarque et sans vouloir diminuer le grand intérêt que présente la détermination directe de la chaleur dégagée par la fermentation alcoolique, dans des conditions pour ainsi dire pratiques, telle que l'a si ingénieusement réalisée M. Adr. Brown.

VARIA

(Nouvelle dioptrique des rayons visuels.)

Théorie nouvelle de la loupe et de ses grossissements.

Par M. G. Quesneville.

Docteur ès sciences, Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie,
Directeur du *Moniteur scientifique*.

[1 Brochure in-8° de 48 pages : Prix 1 fr. 50. — Librairie scientifique A. Hermann, 6 et 12, rue de la Sorbonne, Paris].

Nous reproduisons l'avant-propos qui mettra le lecteur au courant du sujet traité et des résultats auxquels l'auteur est arrivé.

AVANT-PROPOS

La théorie que nous allons donner de la loupe sera un nouveau chapitre que nous ajouterons à celui de la lunette de Galilée, et justifiera encore notre titre de nouvelle dioptrique des rayons visuels. C'est en ne se préoccupant pas de savoir si les rayons *divergents* tracés dans l'ancienne théorie de la lunette de Galilée pouvaient pénétrer dans l'œil, que l'on avait construit l'image virtuelle avec des rayons capables de photographier les objets extérieurs, mais non d'impressionner la rétine après avoir donné une image sur la choroïde.

Ici dans la loupe, les auteurs se sont bien préoccupés d'avoir des rayons convergents, qui par suite pouvaient être des rayons de vision, ils n'avaient donc pas commis la grossière erreur que nous avons relevée dans la lunette de Galilée de confondre la vision d'un point avec celle d'un objet qui ne peut être vu que s'il est limité par des rayons convergents. Mais les auteurs n'ont jamais suivi les rayons convergents de la loupe dans l'œil (*fig. 3*). Jamais ils ne se sont inquiétés de montrer *sur la choroïde* l'image réelle des objets visés à la loupe, image de diffusion qui devait être *préalablement formée* pour que la rétine secondairement impressionnée en transmette la vision au cerveau.

Ils ont ainsi négligé la réfraction de l'œil, dont l'indice était égal à celui du verre, et qui par suite dans les loupes à court foyer était aussi importante à considérer que celle de l'oculaire lui-même.

Mais non seulement l'œil ne pouvait être négligé quant à la réfraction, mais surtout quant au rôle physiologique de la rétine. Or dans le calcul de grossissement on n'en a tenu aucun compte et l'on a de suite enseigné, ce qui était une erreur primordiale qui forme la base de tous les Traités de physique, que les images virtuelles tracées à la vision distincte à l'œil nu étaient celles que l'on visait.

La notion des lignes de direction de la vision, familière aux physiologistes, paraissait complètement inconnue des physiciens.

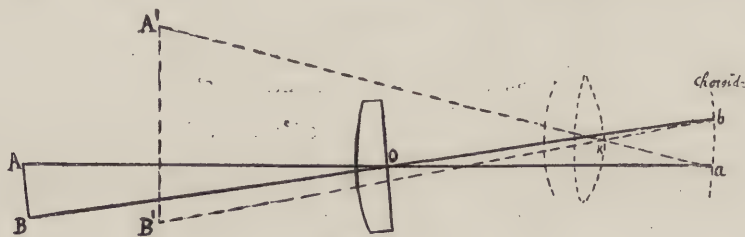


Fig. 1.

Ceux-ci semblaient ignorer que si un objet AB (*fig. 1*) est amené par un procédé quelconque à donner sur le fond de l'œil une image *ab*, quand celle-ci aura impressionné secondairement à sa formation la rétine, le cerveau croira voir l'objet A'B' suivant les *lignes de direction de la vision* *aKA'*, *bKB'*.

Or, comme les droites *Aa*, *Bb* étaient celles que les auteurs traçaient avec leurs images virtuelles, on voit la grosse erreur qu'ils commettaient en enseignant que l'on voyait l'objet grossi

sous l'angle AOB (fig. 1 et 3), alors qu'il était vu sous l'angle A'KB', et que l'image virtuelle était en coïncidence avec la règle divisée placée à la vision distincte et qui devait aussi faire son image en ab .

Cette idée erronée de prendre les images virtuelles de la loupe pour images de vision a conduit les auteurs qui calculaient le grossissement par la formule approchée

$$G = \frac{\Delta}{f}$$

où l'on suppose l'objet près du foyer principal f de la loupe, à *ne jamais vouloir examiner* l'objet placé exactement au foyer principal de l'oculaire. En effet, les images virtuelles obéissaient à la formule

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f};$$

pour $p = f$, $p' = \infty$.

Si l'image virtuelle était à l'infini, elle n'était donc pas en coïncidence avec la règle divisée placée à la vision distincte *minima* Δ , très éloignée pour un observateur infiniment presbyte. Or nous rappellerons que les presbytes voient nettement les objets éloignés et nous montrerons que pour ceux qui sont très presbytes les objets vus à la loupe pour être nettement visibles doivent être *exactement placés au foyer principal de l'oculaire*.

Donc c'est la meilleure démonstration que l'on pouvait donner que l'image virtuelle de construction n'était jamais en coïncidence avec l'image de vision, elle placée au minimum de la vision distincte.

Ainsi dans le cas actuel même en admettant que O et K fussent en coïncidence, pour un observateur infiniment presbyte, l'objet ne sera nettement visible que s'il se trouve au foyer principal de l'oculaire; l'image virtuelle de la loupe est au *punctum remotum* de l'observateur c'est-à-dire à l'infini, alors que l'image de vision est à son *punctum proximum* où se trouve la règle divisée, suffisamment éloignée pour que son image puisse être considérée comme se formant aussi sur la choroïde de l'observateur infiniment presbyte.

À l'ancienne théorie de la loupe qui ne consistait que dans la construction d'images virtuelles placées censément à la vision distincte des observateurs, il y avait donc lieu de substituer une nouvelle théorie dans laquelle les images virtuelles n'intervenaient plus du tout, car quand on tient compte de l'œil, l'objet est toujours *au delà* du foyer principal du système mixte oculaire-cristallin.

Cette théorie était la suivante :

L'objet placé en deçà de la vision distincte est vu plus gros à l'œil nu, uniquement parce que l'angle visuel, sous lequel on le vise, est plus ouvert qu'à la vision distincte *minima* habituelle pour laquelle l'œil est accommodé.

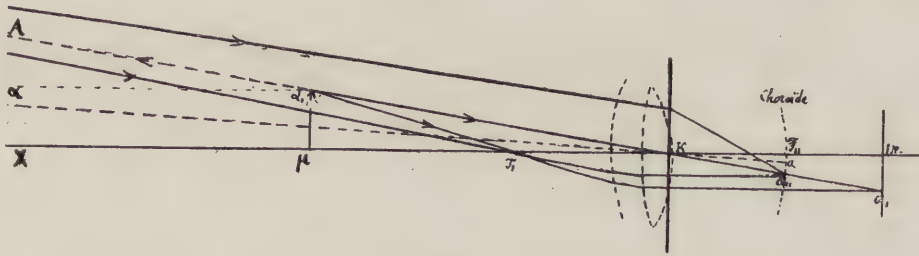


Fig. 2.

Remarquons que $\alpha_1\mu$ par suite de la réfraction de l'œil (fig. 2) fait son image optique en α_1m . Cette image serait vue nette si la rétine était en α_1m . On a donc une image sur la choroïde avec des cercles de diffusion et par suite trouble. Mais toute trouble qu'elle est, elle reporte parfaitement au cerveau l'impression lumineuse d'une longueur α_1F_1 . Or une telle longueur si elle était parfaitement limitée par ses bords, répondrait à un objet de grandeur AX placé à la vision distincte. C'est pour cela que $\alpha_1\mu$ donne au cerveau par α_1F_1 trouble la même impression connue de AX. Bien que les bords de α_1 ne soient pas très nets, on peut donc juger que le grossissement à l'œil nu, est donné par les relations

$$G = \frac{\alpha_1F_1(\text{mal délimité})}{\alpha_1F_1} = \frac{AX}{\alpha_1X} = \frac{AX}{\alpha_1\mu}$$

Si l'on remarque que pour l'œil, F_1 est son premier foyer principal, situé à $12^{\text{mm}},83$ de la cornée transparente (en deçà de $12^{\text{mm}},83$ on rentre dans la catégorie des images entoptiques) et que l'objet que l'on visera ultérieurement à la loupe est bien au-delà de F_1 , il en résulte

que l'on a déterminé exactement le grossissement à l'œil nu par la formule des auteurs, avec une image AX que nous nommerons *de vision* et qui n'était pas l'image virtuelle du cristallin, puisque $\alpha_1\mu$ était au delà de F_1 . De même quand on regardera à la loupe (fig. 4), le système oculaire-cristallin aura son foyer principal en F' , au delà duquel sera toujours placé l'objet qui par suite ne donnera jamais d'image virtuelle dans ce système.

Ainsi nous obtenons un grossissement sans loupe, que nous calculons par la formule habituelle des auteurs. Remarquons que si au lieu d'avoir à faire à un presbyte nous eussions été en présence d'une myope susceptible de grands efforts d'accommodation bien plus considérables que ceux qu'il fait d'habitude, l'image de projection α_1m aurait pu être ramenée par les efforts exceptionnels d'accommodation sur la choroïde, par suite nous aurions eu une vision nette de α_1F_1 . Dans ces conditions nous aurions pu dire que $\alpha_1\mu$ était vu aussi nettement qu'à la loupe et nous calculions comme plus haut le grossissement en nous basant sur l'accommodation habituelle du myope et non sur cette accommodation exceptionnelle.

Dans l'un et l'autre cas l'image de vision n'était nullement l'image virtuelle du cristallin. Ce premier fait constaté pour la vision à l'œil nu, nous a amené à nous demander si l'oculaire placé entre l'œil et l'objet (fig. 4) n'avait pas pour but, comme dans les petites lunettes, de se substituer aux efforts d'accommodation et d'amener purement et simplement l'image de α_1F qui, à l'œil nu, se ferait en α_1m , à se former exactement sur la choroïde.

C'est ce qui passe en réalité.

Or supposons que comme première approximation le centre optique du système oculaire-cristallin soit très voisin de K et un peu en avant, l'image α_1m , grâce à l'oculaire se forme exactement sur la choroïde, donc vision nette, et les rayons incidents du système oculaire-cristallin qui passent par ce centre optique étant très voisins, des rayons $A\alpha_1Ka_1$ de vision, il en résulterait que le grossissement serait sensiblement le même que celui que l'on avait mesuré à l'œil nu (fig. 2).

Ainsi la modification que peut apporter l'oculaire dans le grossissement à l'œil nu des objets en deçà de la vision distincte est *secondaire*; car elle serait nulle, si les rayons traversant l'oculaire pouvaient être considérés comme pénétrant directement dans l'œil en passant par le point nodal.

Ceci nous a donc amené à dire qu'il existait deux grossissements de la loupe, le grossissement *apparent* qui se calcule exactement comme le grossissement à l'œil nu, et le *grossissement réel* de la loupe dont on n'a aucune idée d'après le grossissement apparent et qui tient uniquement à ce que le centre optique du système oculaire-cristallin ne coïncide pas avec le point nodal de l'œil.

Dans les lentilles à long foyer, quand l'objet que l'on regarde à la loupe est exactement à la vision distincte *minima* c'est-à-dire au *punctum proximum* de l'observateur, le grossissement *apparent* n'existe plus; alors on n'a pas plus que le *grossissement réel* de la loupe.

Donc pour savoir ce qu'est réellement le grossissement de la loupe, en donner la mesure et la définition, on doit commencer l'étude des loupes, par les lentilles à long foyer.

On arrive alors à cette définition du grossissement que l'on retrouve précisément dans la lunette astronomique; le grossissement *réel* est le rapport de l'angle sous lequel on vise l'objet vu agrandi à l'angle sous lequel on vise l'objet lui-même, là où il est placé, au *punctum proximum*.

Le grossissement *apparent* est, comme nous l'avons indiqué, dans le grossissement à l'œil nu, le rapport de l'angle sous lequel on vise l'objet vu agrandi à l'angle sous lequel on a l'habitude de placer l'objet pour le voir nettement c'est-à-dire à la vision distincte *minima*. C'est la définition ordinaire.

L'erreur des auteurs est de ne pas avoir fait de distinction entre ces deux grossissements pour les lentilles à court foyer, et d'avoir cru que le grossissement apparent donnait le grossissement réel de la loupe.

Si G est le grossissement *réel*, G' le grossissement *apparent*, ϖ la distance au point nodal de l'œil de l'objet vu distinctement à la loupe, Δ la distance *minima* (*punctum proximum*) au même point nodal des objets vus distinctement à l'œil nu, nous montrerons que l'on a

$$G = G' \frac{\varpi}{\Delta}$$

D'un autre côté si α_1F est la grandeur de l'objet, AX son agrandissement mesuré à l'aide de la chambre claire et d'une règle placée à la vision distincte minima de l'observateur, on a comme on sait

$$G' = \frac{AX}{\alpha_1F}$$

Il en résulte donc que pour différents observateurs on mesurera des grandeurs, AX , AX' , AX'' , d'un même objet α_1F correspondant à des valeurs Δ , Δ' , Δ'' , totalement différentes du myope au presbyte, pour des positions ϖ , ϖ' , ϖ'' , qui sont elles par contre assez rapprochées. Donc les

grossissements apparents mesurés seront *totalelement différents*, alors que le grossissement *réel* de la loupe étant donné par la formule

$$G = \frac{\varpi}{\alpha_1 F} \frac{AX}{\Delta}$$

sera sensiblement constant d'un observateur à un autre parce que $\varpi \frac{AX}{\Delta}$ varie peu et *rigoureusement constant* pour le même observateur, visant une règle divisée à des distances $\Delta, \Delta_1, \Delta_2$, comprises entre son *punctum proximum* et son *punctum remotum*. En effet, pour celui-ci, ϖ reste constant comme dans les oculaires à micromètre et les grandeurs $AX, A_1X_1, A_2X_2, \dots$, que l'on mesure à des distances $\Delta, \Delta_1, \Delta_2$, avec des efforts différents d'accommodation donnent

$$\frac{AX}{\Delta} = \frac{A_1X_1}{\Delta_1} = \frac{A_2X_2}{\Delta_2} = \dots$$

c'était donc encore une erreur commise par les auteurs de croire que l'on ne pouvait arriver au grossissement réel de la loupe qu'en se plaçant à la vision distincte *minima*.

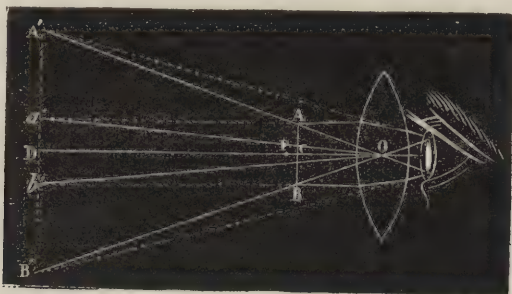


Fig. 3.

A l'ancienne figure classique de tous les auteurs qui ne donne que des notions absolument fausses puisqu'on ne vise jamais les images virtuelles par la raison bien simple qu'elles n'existent pas dans le système oculaire-cristallin, et que nous reproduisons (fig. 3), nous avons substitué la suivante (fig. 4) dans les conditions où un observateur infiniment presbyte procéderait à la mesure du grossissement apparent avec la chambre claire.

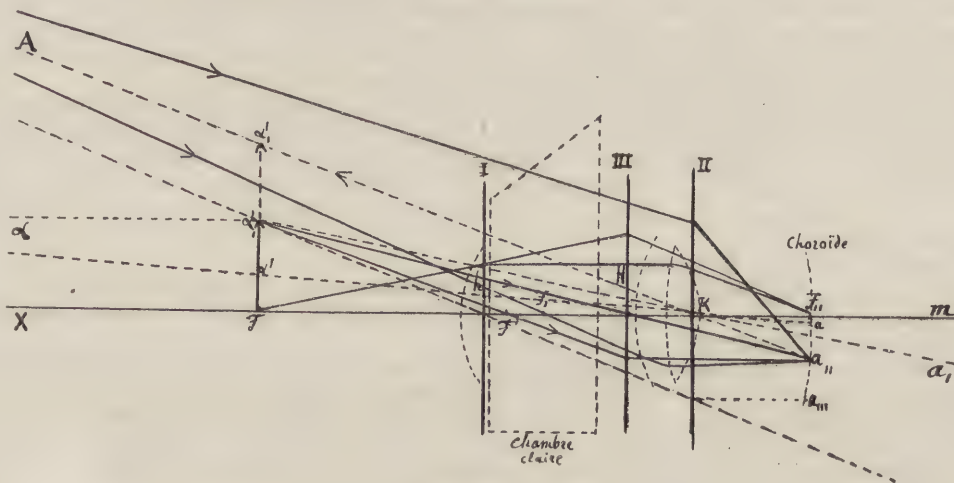


Fig. 4.

Cette dernière figure nous donne la théorie nouvelle de la loupe à court foyer et de ses grossissements apparent $\frac{\alpha'_1 F}{\alpha_1 F}$ et réel $\frac{\alpha'_1 F}{\alpha_1 F}$, que nous allons développer dans ce mémoire.

En résumé les considérations dans lesquelles nous venons d'entrer ont montré l'importance qu'il y avait dans l'étude du grossissement à étudier préalablement la marche des rayons dans l'œil.

On peut se rendre compte de l'erreur commise par les auteurs soit dans le grossissement de la lunette astronomique, soit dans celui de la loupe, en représentant purement et simplement l'œil par un point suivi de la lettre O.

Déclarer dans la lunette astronomique que l'œil (?) représenté par la lettre O est placé dans le plan de l'anneau oculaire, plan déterminé avec le seul oculaire était une erreur aussi grossière que celle que l'on aurait commise, si l'oculaire avait été composé de deux lentilles, de n'avoir déterminé l'anneau oculaire qu'avec une seule, négligeant la seconde.

Dans la loupe, supposer pour *simplifier* l'œil au centre optique de celle-ci (fig. 3), était une erreur encore plus grande, car cette simplification revenait à supposer nul le grossissement *réel* de la loupe, et à réduire son grossissement *apparent* au grossissement à l'œil nu. Et c'est ainsi que nous avons retrouvé pour le calcul du grossissement à l'œil nu la formule même par laquelle les auteurs avaient cru avoir déterminé le grossissement (apparent) de la loupe.

La théorie du grossissement de la loupe était intimement liée à la réfraction de l'œil d'une part, au rôle physiologique de la rétine d'autre part, et en négligeant l'un et l'autre on peut dire qu'il n'existe pas actuellement de théorie même approchée de la loupe, et que ce qui a été enseigné et répété successivement dans les ouvrages n'a été qu'un tissu d'erreurs. Mieux vaudrait n'avoir donné aucune explication de la loupe, que d'avoir enseigné des faits aussi enracinés que ceux représentés par les figures multiples où avec complaisance les auteurs ont représenté des images virtuelles dans les lentilles CONVERGENTES.

Or si l'objet était en effet *en deçà* du foyer principal F de l'oculaire seul, il était, au contraire *au delà et toujours* du foyer principal F' de l'association de ces deux lentilles *l'oculaire et le cristallin* SANS LEQUEL IL N'Y A PAS DE VISION et par suite qu'on ne devait jamais séparer de l'oculaire (fig. 4).

Donc dans ce système il n'y avait pas formation d'images virtuelles, et par conséquent toutes les figures des lentilles convergentes à images virtuelles doivent à jamais disparaître des Traités de physique, à moins qu'on en conserve une seule comme spécimen tératologique à montrer d'une erreur qui s'était perpétuée.

En effet, pour les images reçues sur des écrans, inutile de les figurer puisque pour la position des objets entre le foyer principal et la lentille convergente il n'y a plus d'image susceptible d'être reçue sur un écran.

Pour les loupes, *comme il n'y a pas de vision sans cristallin*, et que dans le système loupe-cristallin l'objet ne donne jamais d'image virtuelle, il n'y avait donc pas à en parler.

Autant la notion des images virtuelles était justifiée dans les lentilles divergentes autant elle est incompréhensible dans les lentilles convergentes. Les premières répondaient à un phénomène rationnel, celui qui amenait sous l'œil de l'observateur un objet très grand et éloigné, faisant partir pour ainsi dire les rayons de la petite surface qu'est l'image virtuelle. Avec la loupe on obtenait l'inverse dans la théorie des auteurs. Pour un observateur infiniment presbyte c'était en réalité à l'infini qu'on reportait l'image virtuelle, sans se demander ce que devenait l'intensité lumineuse d'un objet de grandeur finie étalé sur une immense surface.

Alors que pour distinguer une dimension de 1/10 millimètre trop petite pour être vue à la vision distincte, instinctivement on la rapprochait de l'œil de manière à la viser sans un angle 10 fois plus grand, la loupe glissée entre l'objet et l'œil, aurait eu pour fonction (fig. 3) d'aller à l'encontre de ce qu'on venait de faire et de reporter l'objet là où on ne le voyait pas à l'œil nu ! Il est vrai que ses dimensions devenaient 10 fois plus grandes, mais alors son intensité lumineuse diminuait d'autant.

Or l'intensité est tout dans la vision.

Nous avons vu que l'objet reste en réalité là où instinctivement on l'a approché de l'œil et que la fonction de la loupe est avant tout de ramener sur la choroïde l'image de l'objet qui à l'œil nu se fait au-delà de cet écran en a_1m (fig. 4).

La notion de la vision distincte des objets vus à travers une lentille, vision distincte totalement différente de celle des objets vus à l'œil nu, avait échappé aux auteurs.

Pour l'observateur infiniment presbyte la vision distincte à l'œil nu était l'infini, et la vision distincte, à travers la loupe, le foyer principal de celle-ci. Il n'y avait donc pas à reporter à la vision distincte à l'œil nu les rayons visuels d'un objet, qui traversaient la loupe et le cristallin, système donnant sur la choroïde une image nette de l'objet.

Si grâce à une chambre claire on projette en même temps sur le fond de l'œil, l'image d'une règle divisée, on a deux images superposées sur la choroïde, qui impressionnent la rétine ; le cerveau en fait la comparaison. Et c'est tout. L'une des images a été formée par des rayons ayant traversé deux lentilles, et l'autre une seule lentille qui est le cristallin. Elles sont toutes les deux des images de projection.

Il en résulte donc que la notion des images virtuelles dans les lentilles CONVERGENTES doit disparaître avec toutes les figures correspondantes des ouvrages de physique.

Le rôle de l'œil étant si important, puisqu'il nous amène à rayer la notion des images virtuelles dans les lentilles convergentes, on voit qu'il sera toujours indispensable d'en rappeler d'après Listing les éléments constitutifs, avant de procéder à la théorie de la loupe.

C'est ce que nous allons commencer par faire.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 13 janvier. — Sur les périodes des intégrales doubles et sur une classe d'équations différentielles linéaires. Note de M. E. PICARD.

— Préparation et propriétés de l'hydrure de sodium. Note de M. Henri MOISSAN.

Nous donnons la conclusion de cette note : « Le sodium, comme le potassium, fournit un hydrure cristallisé de la formule NaH , ayant des propriétés réductrices très énergiques, et soluble dans les métaux alcalins. Nous ferons remarquer que M. Henri Gautier (passe moi la casse, je te passerai le séné) publie aujourd'hui un intéressant travail sur l'hydrure de strontium qu'il a obtenu pur et cristallisé. L'existence de ces COMBINAISONS NOUVELLES démontre donc que les métaux ALCALINS AUSSI BIEN QUE LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX PEUVENT, PAR UNION DIRECTE, SE COMBINER A L'HYDROGÈNE POUR DONNER DES HYDRURES PARFAITEMENT CRISTALLISÉS décomposables par l'eau et plus ou moins dissociables par simple élévation de température. Ils forment une nouvelle série de composés curieux possédant des propriétés importantes ». D'après ces conclusions il semble que les hydrures des métaux alcalins étaient inconnus avant M. Moissan et n'avaient été l'objet d'aucune étude importante. Du reste pour laisser croire qu'il en était ainsi il n'a cité aucun nom ni ceux de deux de ses illustres devanciers Gay-Lussac et Thenard, ni ceux de deux de ses confrères de l'Institut non des moins connus à la Sorbonne, MM. Troost et Hautefeuille, l'un son prédécesseur et l'autre son collègue.

Voici du reste l'histoire des hydrures de potassium et de sodium. Gay-Lussac et Thénard (*Recherches physico-chimiques*, 71-74-126-175) ont indiqué la préparation de ces hydrures. Dans son *Traité de Chimie* (édit. de 1846, p. 206, 1^{re} col.) Thénard s'exprime ainsi : « *Hydrure de potassium* : Il est solide, gris, sans apparence métallique. Exposé à la chaleur qu'on peut produire avec une lampe à esprit de vin, il se décompose promptement, l'hydrogène se dégage à l'état de gaz, et le potassium est mis à nu. Mis en contact, à chaud, avec le mercure, il éprouve une décomposition plus prompte encore que par la chaleur seule ; l'hydrogène s'en dégage également, et, il se forme un amalgame de potassium. Cette décomposition par le mercure peut même être produite à froid dans l'espace de quelques jours.

Il ne s'enflamme ni dans l'air, ni dans l'oxygène à la température de 8° c. ; il y brûle vivement à l'aide d'une vive chaleur ; il produit avec l'eau un peu plus d'une fois et un quart autant d'hydrogène que le potassium qu'il contient ; et, s'il a, en même temps le contact de l'eau et de l'air, il se détruit en s'enflammant à la manière du potassium.

L'hydrure de potassium est un produit de l'art. Pour l'obtenir, on remplit de mercure une petite cloche de verre courbe ; ensuite on y fait passer du gaz hydrogène, et on porte avec une tige de fer un petit fragment de potassium jusque dans la partie courbe de la cloche ; alors on chauffe peu à peu avec la lampe à esprit de vin ; et on agite le métal avec une tige recourbée. Il ne faut pas trop élever la température, car la combinaison n'aurait pas lieu ; d'autre part, il faut l'élever assez pour qu'elle puisse se faire ; on saisira facilement le degré de chaleur convenable par le moyen de quelques essais. L'expérience doit être continuée jusqu'à ce que le potassium refuse d'absorber du gaz. *Toutefois on n'est jamais certain que le potassium soit complètement hydruré.* Indépendamment de l'hydrure que nous venons de décrire, et qui est solide, il existerait, suivant M. Sementini, un hydrure gazeux de potassium ; cet hydrure contiendrait beaucoup plus d'hydrogène que l'autre ; récemment fait il s'enflammerait par le contact de l'air ; mais, au bout de quelque temps il ne serait plus doué de cette propriété, parce qu'il aurait laissé déposer une certaine quantité de potassium. Ce gaz se produirait surtout dans la préparation du potassium par l'hydrate de potassium et la tournure de fer. Il se dégage en effet un gaz qui s'enflamme spontanément, mais nous sommes porté à croire que ce gaz est de l'hydrogène tenant en suspension du potassium. »

MM. Troost et Hautefeuille ont aussi étudié l'hydrure de potassium (C. R. LXXXVIII, 807-968). Voici ce que dit à ce sujet M. Gustave Rousseau, qui fut sous-directeur du Laboratoire de recherches de la Faculté des Sciences, dans son ouvrage de l'*Encyclopédie chimique de Frémy* (Métaux, t. III, 2^e cahier) sur le Potassium (p. 22 et suivantes). « L'absorption de l'hydrogène par le potassium a été constatée pour la première fois par Gay-Lussac et Thénard. Ils ont pu faire absorber au métal 57 fois son volume d'hydrogène et ils ont émis l'hypothèse que si l'on parvenait à la saturer de ce gaz, il en absorberait 62 volumes, nombre qui correspondrait à la formation du composé K^4H .

« Ces expériences ont été reprises par MM. Troost et Hautefeuille. Le potassium était placé dans une nacelle de fer au milieu d'un tube, muni d'un robinet à 3 voies, qui permettait de le faire communiquer, soit avec une trompe de Sprengel, soit avec une source d'hydrogène pur et sec. L'absorption de l'hydrogène ne commence qu'à 200° ; elle est très lente, mais devient beaucoup plus rapide vers 350-400°. L'hydrure de potassium ressemble à l'amalgame d'argent ; il est très cassant. Au contact de l'air il s'enflamme immédiatement.

Chauffé au-dessus de 250° dans le vide, il commence à se dissocier ; les tensions de dissociation croissent d'abord lentement avec la température, puis rapidement à partir de 370° (suit un tableau de tensions de dissociation de l'hydrure de potassium depuis 330° C. où elle est de 45 mm. jusqu'à 430° C. où elle est de 1100 mm.)

C'est à 411° que la tension atteint 760 mm. d'où il résulte que le potassium hydrogéné ne se forme à cette température qu'à une pression supérieure à la pression atmosphérique. La température la plus favorable à la préparation est de 300° environ parce que l'excès de pression du gaz hydrogène sur la tension de dissociation est considérable et que le potassium n'est pas volatil à cette température.

Le potassium hydrogéné se comporte comme l'hydrure de palladium; il peut comme celui-ci dissoudre l'hydrogène mais en quantité moins considérable.

A 300° et sous la pression de 760 mm., il n'absorbe que 40 vol. d'hydrogène.

L'amalgame ainsi saturé donne des tensions supérieures au tableau précédent et variables avec l'état de saturation de l'alliage. En extrayant du gaz, à l'aide de la pompe Sprengel jusqu'à ce que la pression de l'hydrogène devienne égale à la tension de dissociation normale. On peut obtenir à coup sûr un alliage de composition définie. MM. Troost et Hautefeuille ont pu constater que dans le potassium hydrogéné préalablement débarrassé du gaz dissous, un volume de potassium est combiné à 126 volumes d'hydrogène, ce qui conduit à la formule K^2H qui exige 124 vol. 6. Le léger excès de gaz trouvé tient à ce que le potassium employé renferme 3,4 % de sodium.

A propos de l'hydrure de sodium nous lisons encore dans l'ouvrage de M. Gustave Rousseau sur le sodium (*Encycl. Ch. de Freymy*, t. II, métaux 2^e cahier, page 17) ce qui suit : « Gay-Lussac et Thénard ont constaté que le sodium chauffé dans de l'hydrogène absorbe une grande quantité de gaz, mais ils n'ont fait aucune détermination numérique, et ce sont les travaux de MM. Troost et Hautefeuille qui ont établi définitivement que l'hydrogène forme avec le sodium une combinaison définie, dont la composition est représentée exactement par la formule Na^2H . Voici dans quels termes ces savants ont résumé leurs importantes recherches : « Le sodium peut être fondu dans l'hydrogène sans absorber la moindre trace de ce gaz. Ce métal n'absorbe pas encore l'hydrogène à 200°. C'est seulement vers 300° que cette propriété du sodium commence à se manifester. Dès 421° elle cesse de se produire si l'hydrogène ne possède pas une pression supérieure à la pression atmosphérique. Les limites dans lesquelles on peut préparer le sodium hydrogéné, sous la pression atmosphérique, sont donc plus resserrées que pour le potassium hydrogéné.

Ce corps est mou comme le sodium à la température ordinaire, mais il devient très cassant, facile à pulvériser, cristallin avant sa fusion. Il est blanc d'argent, un peu plus fusible que le sodium et doué de plus d'éclat que ce métal : il présente donc l'aspect d'un alliage, le corps peut être fondu dans le vide sec et dans l'hydrogène. Il est moins altérable à l'air que le composé correspondant de potassium.

Le sodium hydrogéné se prête sans trop de difficultés, à une détermination de densité qui n'a pu être effectuée sur le composé K^2H beaucoup trop altérable. La densité de Na^2H peut se prendre dans l'huile de naphte. Cette densité est 0,959 par rapport à l'eau et celle du sodium employé à la préparation et prise dans les mêmes conditions est 0,970. Ce corps éprouve une dissociation régulière que nous avons pu mesurer entre 330-430° (suit un tableau des tensions de dissociation de l'hydrure de sodium)... Les valeurs inscrites dans ce tableau montrent que la dissociation du composé Na^2H suit les mêmes lois que celle du composé K^2H . Les tensions correspondant au sodium hydrogéné sont un peu plus faibles que celles du potassium hydrogéné.

Ce composé ne dissout que de très petites quantités de gaz hydrogène; ainsi à 400° et sous la pression de 760 mm. il n'en prend que 3 à 4 fois son volume.

Le sodium hydrogéné débarrassé de cette petite quantité de gaz dissous a été analysé en extrayant le gaz à l'aide de la pompe de Sprengel : 1 vol. de sodium était combiné à 237 vol. d'hydrogène; la formule Na^2H exige 238 vol.

Dans la quatrième édition de son *Traité élémentaire de Chimie* (année 1875) M. Troost indique les principales propriétés des hydrures de potassium et de sodium. Or ce traité est classique et il n'est pas un étudiant qui ne l'ait entre les mains.

Il résulte des citations que nous venons de faire que M. Moissan, en appelant les hydrures alcalins des *combinaisons nouvelles*, a commis une erreur.

Du reste les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont apporté un argument sérieux en faveur de l'hypothèse de Graham sur l'*hydrogenium* et sur l'absence de contraction des éléments combinés. Ils ont trouvé en partant de l'hydrure de sodium que la densité de l'hydrogénium était égale à 0,63; nombre concordant avec 0,62 déduit de leur étude sur le palladium hydrogéné.

Les formules Na^2H , K^2H et Pd^2H qu'ils ont données pour les hydrures de sodium, de potassium et de palladium ont été établies au moyen de la détermination des tensions de dissociation de ces composés. On sait en effet que les gaz dissous mécaniquement dans les solides se dégagent sous l'action de la chaleur avec des tensions variables selon l'état de saturation de la matière. Tandis que, lorsqu'ils sont combinés à un solide, leur décomposition est limitée par une tension constante pour une même température. Or M. Moissan nous dit qu'il a obtenu de l'hydrure de sodium pur en chauffant à 370° du sodium dans de l'hydrogène pur et sec, ce procédé est, en réalité, celui indiqué par MM. Troost et Hautefeuille. Quel est le criterium qui lui a permis de juger de la pureté de son produit? puisque l'hydrure de sodium absorbe 3 à 4 vol. d'hydrogène à la température de 400° sous la pression atmosphérique; à 370° la tension de dissociation est plus de quatre fois moindre qu'à 400° et que de plus il a opéré sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. En outre, il dit que l'hydrure de sodium est soluble dans le sodium et la réciproque doit être vraie. Enfin, d'après lui, l'hydrure de sodium, en opérant comme il l'indique, se condenserait au-dessus du sodium et pour conserver le corps il retire la nacelle en fer qui contenait le sodium puis le tube en verre est scellé à ses deux extrémités, car l'hydrure est très difficile à diviser et à recueillir. Il résulte de ceci c'est que l'hydrure de sodium doit s'être condensé sur les parois du verre et que l'hydrure est resté dans une atmosphère d'hydrogène. Par conséquent M. Moissan n'a pas essayé la pureté de son corps et ne l'a pas, comme l'ont fait MM. Troost et Hautefeuille, débarrassé de l'hydrogène qu'il tenait en solution ni du sodium qui aurait pu être volatilisé. Il faut retourner à l'école, M. Moissan, et éviter les coups de pousse, pour ne pas t'en mordre les doigts.

— Culture de la luzerne sur des terres sans calcaire. Note de MM. PP. DEHÉRAIN et E. DEMOUSSY.

Les faits observés se résument dans les conclusions suivantes :

1^o Les terres sans calcaire sur lesquelles on a opéré (terre de bruyère et terre de Bretagne) renferment des germes de bactéries propres à la symbiose avec la luzerne et le trèfle.

2° Les bactéries déterminent l'apparition de nodosités isolées, mais le plus souvent celle de nodosités^s réunies en certains points de la racine d'où elles divergent en éventail ; elles forment ainsi des sortes^s de bouquets. Les germes de ces bactéries sont rares dans l'une et l'autre de ces terres ; aussi la végétation du trèfle et de la luzerne y est elle languissante.

3° Elle devient plus vigoureuse dans la terre de bruyère par l'addition de calcaire ; dans la terre de Bretagne, cette addition suffit même pour pousser au maximum la récolte du trèfle, mais elle a peu d'action sur le développement de la luzerne.

4° L'innoculation à l'aide de la terre de jardin est toujours très favorable à la croissance de la luzerne ; elle l'est à celle du trèfle dans la terre de bruyère. Cette inoculation provoque sur les racines de nombreuses nodosités isolées ; les bactéries qui les produisent pullulent, dominent celles qui produisent les nodosités en bouquets, mais ne les remplacent pas complètement.

5° Si le trèfle et la luzerne restent chétifs entre les deux terres en expérience, ce n'est pas qu'elles ne renferment pas des bactéries propres à la symbiose, mais elles y sont au début en trop petit nombre pour rendre la végétation puissante.

Peut-on des faits précédents déduire quelques indications utiles aux praticiens et propres à favoriser la propagation des prairies artificielles ?

On voit que leur végétation peut être soutenue soit par inoculation, soit par introduction de calcaire.

On a employé aux inoculations des doses massives, et, en effet, de nombreux essais tentés sur le développement des lupins en pleine terre, avec épandage de petites quantités de terre, ont toujours échoué. Les doses massives présentent toutefois ce très gros inconvénient d'être très coûteuses ; elles ne le sont cependant que si on opère sur de très grandes surfaces ; si, au début, on réduit les étendues inoculées à quelques ares, les quantités de terres à transporter n'entraînent plus de lourdes dépenses ; or, une fois ces terres bien garnies de bactéries, on pourra les employer à inoculer les terres voisines et ainsi, de proche en proche et en quelques années, répandre partout les germes des bactéries efficaces.

Il est bien à remarquer, en outre, que ces bactéries existent dans les deux terres étudiées ; ce qui empêche la végétation d'être luxuriante, c'est que les germes sont rares ; ils sont rares, soit parce que le milieu leur convient mal, c'est le cas pour le trèfle qui devient vigoureux dans la terre de Bretagne sous la seule influence du calcaire, mais aussi parce que, habituellement, ces bactéries ne trouvent pas à leur portée les racines qui leur assurent une alimentation convenable, et il est vraisemblable qu'en créant un milieu favorable par l'addition de calcaire et de phosphates, et en apportant les aliments par le semis du trèfle ou de la luzerne, on verra en quelques années les bactéries pulluler et qu'enfin les prairies artificielles pourront être créées, sans inoculation, là où actuellement elles n'existent pas.

— M. A. DITTE présente à l'Académie, un volume qu'il vient de publier sous le titre : « Introduction à l'étude des métaux », dans lequel il a réuni et développé quelques-unes de ses leçons à la Faculté des sciences.

Commission de six membres pour préparer une liste de candidats à la place laissée vacante à l'Académie par le décès de M. de Jonquières : MM. Maurice Lévy, H. Poincaré, Marey, Edm. Perrier, Haton de la Goupillière, Cailletet, et le Président en exercice.

— M. P. CARLES adresse une note ayant pour titre : « Les microbes de la piqûre ne passent-ils pas une partie de leur existence sur certaines phanérogames, notamment le *Plumbago Europea*. »

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse un mémoire relatif aux « Propriétés catalytiques des hydrogénases ».

— M. le Dr LÉON LABBÉ prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place d'académicien libre, actuellement vacante.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, la « Série des cartes, à des échelles comprises entre un millionième et un cent millième, publiées par M. Moreno, au nom de la Commission argentine de délimitation de frontières. »

— Sur les paramètres intégraux. Note de M. Alf. GULDBERG.

— Sur la théorie des fonctions entières. Note de M. Pierre BOUTROUX.

— Sur les corps radio-actifs. Note de M. P. CURIE et M^{me} S. CURIE.

Dès le début de leurs recherches sur la radioactivité M. et M^{me} Curie ont admis que cette dernière était une propriété atomique des corps. Chaque atome d'un corps radioactif fonctionne comme une source constante d'énergie. Des expériences de plusieurs années montrent que, pour l'uranium, le thorium, le radium et probablement aussi pour l'actinium, l'activité radiante est toujours la même toutes les fois que le corps radioactif est ramené au même état chimique et physique, et cette activité ne varie pas avec le temps. Si l'on cherche à préciser l'origine de l'énergie de radioactivité, on peut faire diverses suppositions qui viennent se grouper autour de deux hypothèses très générales : 1° Chaque atome radioactif possède, à l'état d'énergie potentielle, l'énergie qu'il dégage ; 2° l'atome radioactif est un mécanisme qui puise à chaque instant en dehors de lui-même l'énergie qu'il dégage. Dans la première hypothèse, l'énergie potentielle des corps radioactifs doit s'épuiser à la longue, bien que l'expérience de plusieurs années ne nous indique jusqu'à présent aucune variation. Si, par exemple, on admet, avec Crookes et J. J. Thomson, que le rayonnement genre cathodique est matériel, alors on peut concevoir que les atomes radioactifs sont en voie de transformation. Les expériences de vérification faites jusqu'à présent ont donné des résultats négatifs. On n'observe au bout de quatre mois aucune variation dans le poids des substances radifères et aucune variation dans l'état du spectre.

Les théories émises par M. Perrin et par M. Becquerel sont également des théories de transformation atomique. M. Perrin assimile chaque atome à un système planétaire dont certaines particules chargées négativement pourraient s'échapper.

M. Becquerel explique la radioactivité induite par une dislocation progressive et complète des atomes.

Les hypothèses du deuxième groupe, dont il a été parlé plus haut, sont celles d'après lesquelles les corps radioactifs sont des transformateurs d'énergie. Cette énergie pourrait être empruntée contrairement au principe de Carnot, à la chaleur du milieu ambiant qui éprouverait un refroidissement. Elle pourrait encore être empruntée à des sources inconnues, par exemple, à des radiations ignorées de nous. Il est vraisemblable, en effet, que nous connaissons peu de choses du milieu qui nous entoure, nos connaissances étant limitées aux phénomènes qui peuvent agir sur nos sens, directement ou indirectement. (Nous ne dirons qu'un mot relativement à la constance du poids des corps radifères. M. et M^{me} Curie concluent de ce qu'ils n'ont constaté aucune perte de poids chez des échantillons de corps radioactifs qu'ils n'ont dû subir aucune transformation. Cela n'est pas une preuve, car les corps radioactifs peuvent très bien subir des transformations *allotropiques* sans pour cela varier de poids. S'il y a des transformations *allotropiques* qui se font avec absorption de chaleur, il y en a qui se produisent avec dégagement de chaleur et même de lumière (acide arsénieux). Ils peuvent encore se polymériser, ce qui semblerait le prouver, c'est que les corps radifères perdent, en les chauffant, leurs propriétés radioactives, qu'ils récupèrent par refroidissement ou par solution. Il semble donc qu'il y ait dépolymérisation par la chaleur et que cette dépolymérisation se reproduit par le froid et en solution. D'autre part il est à remarquer que les corps les plus radioactifs ont un spectre dans lequel domine le jaune ou le vert et le bleu et l'indigo. Or, le vert est une combinaison du bleu et du vert, et l'indigo du bleu et du rouge. Eh bien le spectre du thorium donne les raies indigo dont les longueurs d'onde sont 4392,5, 4381,5, 4281,0, 4281, dont l'intensité est la plus forte. Pour celui de l'uranium donne les raies jaunes 5493,5, 5481,5, 5479,5, 5477, 5474,5 et pour l'indigo les raies 4471,5, 4362 et 4340,5 dont l'intensité est la plus forte. On voit donc que pour ces deux corps radioactifs les intensités des raies spectrales, la plus grande appartient aux deux groupes jaune et indigo.

Dans l'uranium le passage du jaune au bleu, dont les raies sont peu nombreuses, ne se fait que par une raie verte, 5027 d'intensité moyenne. Dans le thorium il n'y a pas de raies vertes, mais il est à remarquer que, d'après M. Soret, la solution de chlorure de thorium affaiblit les rayons violets et presque tout l'ultra-violet, l'uranium et le radium présentent-ils la même propriété. Il serait intéressant d'étudier au point de vue radioactif le thallium qui a une raie verte très intense, 534, accompagnée d'un grand nombre d'autres, il possède aussi de nombreuses raies jaunes, plusieurs raies bleues et une raie violet, même d'après Hartley, un grand nombre de lignes dans l'ultra-violet et une raie active dans l'infra rouge $\lambda = 11500$, suivant M. H. Becquerel.

— Principe relatif à la distribution des lignes d'induction magnétique. Note de M. VASILESCO KARPEN.

Le problème de la distribution des lignes d'induction se présente à chaque instant dans l'étude des dynamos ; pour trouver les flux magnétiques utilisés dans ces machines, on applique les lois de Kirchhoff aux tubes formés par les lignes d'induction tracées de façon approximative. L'incertitude ne résulte pas des lois de Kirchhoff, mais consiste dans le tracé des lignes d'induction, et l'équation de continuité à laquelle doit satisfaire l'induction ne se prête guère à guider ce tracé. Or, on peut considérer une distribution approchée ou arbitraire comme une distribution réelle, en imaginant que les parois des tubes d'induction sont imperméables aux lignes de force ; on peut alors dire qu'à chaque distribution correspond une certaine énergie intrinsèque du milieu et, dans ces conditions, on peut énoncer le principe suivant : « Dans un milieu magnétique soumis à l'action d'un certain nombre de forces électromotrices, le parcours des lignes d'induction est tel que l'énergie intrinsèque du milieu est maximum. » Si on désigne par ε , ε' , ε'' , les forces magnétomotrices agissantes Φ , Φ' , Φ'' , les flux traversant ces forces, l'énergie intrinsèque du milieu sera :

$$W = \frac{1}{8\pi} (K\varepsilon\Phi + K'\varepsilon'\Phi' \dots)$$

K et K' étant des coefficients moindres que l'unité. Il faudra donc choisir le trajet des lignes d'induction de façon à rendre maximum cette expression qui est pratiquement calculable. Si, comme il arrive souvent, on n'a qu'une seule force magnétomotrice, le flux traversant devra être maximum, ou ce qui revient au même, la réluctance devra être minimum. Ce principe a, naturellement, son analogue dans tous les cas où intervient l'équation de continuité.

— Sur la différence de potentiel et l'amortissement de l'étincelle électrique à caractère oscillatoire. Note de M. F. BEAULARD.

— Téléphonie sans fil, par la terre. Note de M. E. DUCRETET.

En s'inspirant des expériences réalisées en 1876, par Bourbouze, et tout en poursuivant ses travaux sur la télégraphie sans fil, M. Ducretet a cherché à reproduire la parole dans un téléphone ordinaire, en se servant de la terre comme conducteur unique. Les premiers résultats obtenus donnent un certain intérêt à ces expériences.

Le transmetteur est composé d'une batterie de piles ou d'accumulateurs reliés directement à un microphone et à deux prises de terre éloignées l'une de l'autre de quelques mètres seulement.

Comme récepteur on a utilisé un puits de carrière de 18 mètres de profondeur, un conducteur isolé descend dans ce puits et amène une sphère métallique de 8 centimètres de diamètre au contact du sol, à la sortie du puits ce conducteur est fixé à une borne d'un téléphone ordinaire, l'autre borne est amenée au contact d'un tube de fonte à la surface du sol. Or, avec ce système la parole est reproduite dans le téléphone, avec une intensité remarquable, sans l'intervention d'aucun de ces bruits parasites si gênants dans la téléphonie par fils conducteurs.

Le voisinage du courant continu ou alternatif des dynamos ne trouble pas cette réception par terre.

— De l'influence des basses pressions barométriques sur la fréquence des aurores polaires. Note de M. H. STASSANO.

Les aurores polaires sont d'origine terrestre, elles sont liées intimement aux autres phénomènes météorologiques de notre planète.

Parmi ces phénomènes, ce sont les basses pressions barométriques qui influent le plus directement sur les aurores en augmentant la fréquence. Elles agissent non seulement sur l'extension de la zone aurorale, qui suit partout, dans l'un comme dans l'autre hémisphère, les lignes des basses pressions polaires, leur période s'accuse même sur la période mensuelle et sur la période diurne de ces météores. Il se dégage de cette influence une conséquence relative à l'origine des aurores. Il faut, pour qu'il existe une relation aussi constante entre les différentes périodes et les différentes phases des aurores et la variation de la pression barométrique mensuelle et diurne, qu'elles aient vraiment leur origine dans les couches relativement inférieures de l'atmosphère. L'observation montre, d'ailleurs, que le rayonnement de ces météores se propage toujours de bas en haut.

— Les tremblements de terre de plissement dans l'Erzgebirge. Note de M. F. de MONTESSUS DE BALLORE.

En résumé, dans l'Erzgebirge, de trois genres de phénomènes géologiques impliquant l'instabilité au moins temporaire, champs de fractures, lignes de moindre résistance volcaniques et thermales, plissements, le dernier seul a conservé une vitalité notable, qui se traduit de nos jours par des tremblements de terre, manifestation qui est ainsi le critérium de la persistance ou de la cessation à notre époque des efforts leur donnant lieu.

— Sur l'aberration de sphéricité de l'œil. Note de M. G. WEISS.

Si l'on perce un trou d'épingle dans une carte et qu'à travers ce trou l'on regarde une surface uniformément lumineuse et bien éclairée (le ciel est ce qu'il y a de mieux à cet égard), on voit une tache lumineuse estompée sur les bords et présentant en son milieu une légère ombre circulaire très nette, l'intensité uniforme et limitée assez brusquement de la zone circulaire plus éclairée qui l'entoure. En modifiant la grandeur du trou d'épingle, il est facile de voir que la zone d'ombre est d'autant plus grande que le trou est plus petit. L'auteur attribue ce phénomène à l'aberration de sphéricité de l'œil.

— Préparation et propriétés de l'hydruure de strontium. Note de M. R. GAUTIER.

— Sur l'équilibre chimique des systèmes fer-carbone. Note de MM. Georges CHARPY et Louis GRENET.

1°) La séparation du graphite dans les fontes, s'amorce à une température d'autant plus basse que la teneur en silicium est plus forte ;

2°) La séparation du graphite, une fois commencée, se continue aux températures inférieures à celle où s'amorce la réaction ;

3°) A température constante, la séparation du graphite s'effectue progressivement avec une vitesse d'autant plus faible que la température est plus basse et la teneur en silicium plus faible ;

4°) La teneur en graphite qui correspond à l'équilibre augmente quand la température s'abaisse, et, aux températures basses, l'équilibre paraît correspondre à une proportion nulle de carbone combiné.

L'état stable à froid des systèmes fer-carbone semble correspondre à la coexistence des deux phases, fer pur et graphite ; toutes les autres formes obtenues dans les fers et aciers, et notamment la cémentite seraient métastables à basse température.

— Sur la thermo-électricité des aciers et des ferro-nickels. Note de M. G. BELLOC.

1° La forme générale des courbes de thermoélectricité de couples ferro-nickel-platine est parabolique ;

2° Il y a exception pour l'acier à 5 % de nickel ;

3° Les aciers à 5 % et à 28 % ont présenté, à partir de 400° à 500°, des variations brusques, révélatrices d'une transformation moléculaire ;

4° L'acier à 28 % se distingue par sa grande force électromotrice et la température de son point neutre ;

5° De faibles variations de teneur en nickel suffisent pour amener de grandes variations dans la température du point neutre et sa force électromotrice.

— Action des combinaisons organo-magnésiennes mixtes sur le trioxyméthylène. Synthèses d'alcools primaires. Note de MM. GRIGNARD et TISSIER.

Le trioxyméthylène ne réagit que difficilement sur les composés organo-magnésiens. Pour arriver à obtenir des résultats satisfaisants, on opère de la façon suivante. Une molécule de combinaison organo-magnésienne ayant été préparée suivant la méthode ordinaire on introduit 30 grammes de trioxyméthylène bien sec. Avec les premiers termes seulement il se déclare à froid une faible réaction, mais dans tous les cas, on chauffe à l'ébullition pendant un ou deux jours. On constate alors la formation d'une couche liquide foncée qui se sépare de l'éther. Lorsqu'elle ne paraît plus augmenter, on parachève la réaction en renversant le réfrigérant de façon à laisser distiller une partie de l'éther, ce qui permet de chauffer un peu plus fort le mélange réactionnel. Mais il faut surveiller de près cette opération, car, si l'on évapore trop d'éther, une vive réaction se déclare et l'on ne peut plus la maîtriser. Après avoir redressé le réfrigérant, on chauffe encore 1 heure, puis, on laisse refroidir ; il reste un magma épais que l'on décompose sur la glace. On dissout la magnésie précipitée au moyen de l'acide sulfurique dilué et l'on achève l'extraction et la purification de l'alcool formé par les procédés ordinaires. Cette méthode réalise d'excellents rendements. On peut remonter ainsi de proche en proche les séries d'alcools homologues et d'arriver aux aldéhydes et aux acides correspondants.

— Préparation et propriétés des éthers imidodithiocarboniques. Note de M. Marcel DELÉPINE.

Pour préparer les éthers imidodithiocarboniques on ajoute 2 molécules d'une amine primaire dans quelques volumes d'alcool absolu du commerce et l'on y fait tomber par petites portions 1 molécule de sulfure de carbone en refroidissant au besoin ; sans tenir compte de la cristallisation produite, on ajoute 2 molécules d'un éther iodhydrique et on laisse la réaction s'accomplir au moins 1 heure. On étend de 4 à 5 volumes d'eau, on épuise par des doses modérées d'éther (1/10 de volume) à deux ou trois reprises. La liqueur étherée est distillée ce qui fournit différents produits. La solution hydroalcool-

lique restant est traitée par la soude. On enlève par l'éther l'huile qui se forme. On distille la solution éthérée qui fournit l'éther imidodithiocarbonique.

Les éthers imidodithiocarboniques sont des liquides très mobiles, d'odeur forte, particulière, réfringents, parfaitement incolores pour les premiers termes, à peine teintés de jaune pour les termes supérieurs. Leurs points d'ébullition sont élevés et croissent avec les poids moléculaires; la densité, au contraire, va en diminuant. Ce sont des bases faibles, solubles dans les acides, d'où les alcalis fixes et l'ammoniaque les séparent; elles sont sans action sur le tournesol, la phthaléine, nettement monoacides à l'hélianthine.

— Sur l'inversion du saccharose. Note de M. P. PETIT.

La chaleur d'inversion du saccharose a été déterminée directement en employant l'acide sulfurique. On a trouvé, comme moyenne d'expériences concordantes, que la chaleur dégagée par l'inversion d'une molécule-gramme de saccharose dissout dans 140 volumes d'eau était de 2,639 cal. à 58°, 5 et 2,675 cal. à 63°. L'écart pour les deux températures étant seulement de 4°, 5 on ne peut donner que comme valeur approchée de la combinaison que l'on en déduit, soit 7 calories par degré. Cela représenterait encore 2,3 cal. comme chaleur d'inversion du saccharose dissous vers 15°.

— Sur la solubilité du phosphate bicalcique dans l'eau pure. Note de M. RINDELL.

Le phosphate bicalcique se dissout avec décomposition déjà à la température ordinaire. La concentration de la dissolution croît avec le temps et la masse du sel en contact avec un volume donné d'eau : l'équilibre de saturation exige un temps assez considérable pour se produire. Si la quantité de phosphate est inférieure à 10 grammes par litre, la saturation n'est pas atteinte en 252 heures.

— Sur les procédés de dosage volumétrique, par le chlorure stanneux, du cuivre, du fer, de l'antimoine, du zinc en poudre, du soufre dans les sulfures, du glucose et du sucre. Note de M. FRED. WEIL.

Au lieu d'opérer ces dosages à l'ébullition on peut les exécuter à froid en ayant soin d'introduire dans le ballon où l'on produit la réaction, 10 centimètres cubes de liqueur à titrer, 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et d'y ajouter quelques fragments de marbre blanc. L'acide carbonique qui se dégage empêche l'oxydation du chlorure cuivreux.

— Sur la distribution géographique et l'adaptation aux eaux douces de quelques formes marines. Note de MM. VANEY et CONTE.

— Sur un crustacé commensal des Pagures, *Gnathomysis Gerlachei* (nov. sp.), type d'une famille nouvelle de Schizopodes. Note de MM. J. BONNIER et Ch. PÉREZ.

— De l'action des tannins et des matières colorantes sur l'activité des levures. Note de M. A. ROSENTHIEL.

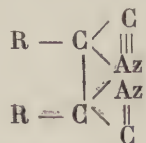
Les matières astringentes abolissent la fonction ferment des levures sans atteindre la faculté de reproduction. Cela s'explique par la propriété que les levures absorbent les tannins comme elles le font pour les matières colorantes. L'action entravante des tannins est donc due à un phénomène de teinture.

— Mécanisme de synthèse d'une leucine isomère. Note de MM. A. ETARD et VILA.

On fait réagir du valéral actif sur de l'ammoniaque de densité 0,950. Il se forme un valérylure d'ammonium en losanges hydratés $C^8H^{10}OAzH^3 + 8Aq$. Ce valérylure additionné de la quantité théorique d'acide cyanhydrique se liquéfie aussitôt. Il se forme une huile cyanée



qui bout à 115°-120° sous 3 à 4 centimètres de mercure; elle est incolore avec une légère fluorescence bleue, elle n'a pas de pouvoir rotatoire. Il s'agit d'une fonction particulière.



Ce corps fixe directement 1 molécule de brome par addition simple quand on agite en milieu chloroformique, il possède des propriétés basiques; il est très amer. Hydrolysé par HCl ou par SO_4H^2 il donne de la leucine artificielle qui diffère de la leucine naturelle par sa solubilité plus grande 5, 8 à + 18° par son goût fortement sucré et tenace.

— Sur l'extraction du bolétole. Note de M. GABRIEL BERTRAND.

Il faut, pour obtenir le bolétole, traiter rapidement dès leur cueillette les champignons par l'alcool à 95° à raison de 5 parties de ce liquide pour 1 partie de champignon. On fait bouillir, on passe chaud, on exprime et l'on traite par l'acétate neutre, puis par un peu d'acétate basique. Le précipité jaune est lavé, puis délayé dans une petite quantité d'eau froide renfermant 10 % d'acide chlorhydrique. On filtre à la trompe et on enlève une partie du bolétole par l'éther. On évapore ensuite l'éther, puis on reprend par l'eau, la solution est concentrée dans le vide en sirop et bolétole cristallisé. Le précipité plombique qui est souillé de matières grasses qui tiennent le bolétole en solution est traité par l'éther. On enlève ainsi une forte proportion de matière grasse que l'on obtient par distillation de l'éther. Le résidu est traité par l'eau chaude qui dissout le bolétole, on filtre après refroidissement et l'on concentre, et le bolétole cristallise en fines aiguilles. Il est peu soluble, sous cet état, dans l'eau froide, relativement peu soluble aussi dans l'éther et l'alcool. Mais à l'ébullition il s'y dissout en grande quantité et comme la dioxycétone, il reste entièrement dissous après refroidissement; il faut évaporer de nouveau à sec pour qu'il recrystallise.

— Sur la fracture de l'avant-bras, dans la mise en marche des moteurs automobiles. Note de M. H. SORET.

— Découverte du Mammoth et d'une station paléolithique dans la basse Provence. Note de M. RE-PÉLIN.

Des objets nettement Chelleo-moustériens ont été trouvés associés à une dent d'*Elephas primigenius* près de Roquebrussanne, village situé dans les environs de Brignoles. Ainsi la lacune qui paraissait exister en Provence pour le Paléolithique vient d'être en partie comblée. La Provence n'est pas une exception comme on l'avait cru jusqu'à ce jour.

— Sur la structure des réseaux hydrographiques souterrains dans les régions calcaires. Note de M. E. FOURNIER.

— M. BRANLY adresse une réclamation de priorité à M. Poincaré au sujet de l'invention des tubes à limaille employés dans la télégraphie sans fil et que dans l'annuaire du Bureau des Longitudes pour 1902, M. Poincaré attribue à M. Lodge.

Séance du 20 janvier. — Sur l'emploi des distances lunaires à la mer. Note de M. E. GUYOU.

— Sur quelques propriétés de la chaux en fusion. Note de M. MOISSAN.

Dans cette note M. Moissan veut bien rappeler que Robert Hare avait fondu de la chaux au chalumeau oxydrique et que Humphry Davy l'avait aussi fondue au moyen de l'arc électrique; mais à propos de la cristallisation de la chaux fondue, il oublie de rappeler les recherches de Gay-Lussac sur la cristallisation de la chaux par évaporation dans le vide sulfurique, de l'eau de chaux et que ce savant avait reconnu qu'elle cristallisait dans le système cubique en donnant de petits hexaèdres réguliers (Gay-Lussac, *Ann. de Chimie et de Phys.*, t. I, p. 355). Il est vrai que Gay-Lussac est un des plus grands savants dont la France s'honore. M. Moissan a trouvé qu'à l'état de fusion la chaux était aussi oxydante que la potasse et la soude.

— Analyse de quelques objets antiques, par M. BERTHELOT.

1° Une statuette de couleur rouge de cuivre a donné 76 % de cuivre et 18,1 de plomb, le reste était constitué par du soufre, du fer et de l'oxygène, ni étain, ni zinc, ni arsenic, ni antimoine.

2° Une statuette babylonienne de 122 millimètres a donné Cu 79,5 %, Sn 1,25 %, Fe 0,8 %, 0 : 9,76 CO² Ca 8,3. Ni plomb, ni zinc, ni antimoine, ni arsenic.

3° Piédestal d'un petit taureau babylonien ayant l'apparence de bronze avec incrustations d'argent. Cu — 82,4 — Sn — 11,9 — Fe — 4,1. Pas de plomb, ni d'antimoine, de zinc ou d'arsenic.

4° Cachet hétéen formé d'un métal blanc. — Argent avec traces de cuivre et de fer.

5° Matière provenant de la nécropole d'Abou-Roash IV^e dynastie en Egypte. Pb, 28,93 — Cl 6,81, — O 0,70, — CO² 1,93, — SiO² 51,27, Al²O³ et — CaCO³ 10,36, pas d'argent ni de cuivre. C'est un mélange d'argile et de chlorure de plomb renfermant un quart de carbonate environ. Cette matière provient certainement d'un objet de plomb, qui a séjourné pendant des siècles au sein des eaux saumâtres renfermant des chlorures.

— Sur le passage de l'hermaphrodisme à la séparation des sexes par castration parasitaire unilatérale. Note de M. Alf. GIARD.

L'action de certains parasites sur les glandes génitales d'un hôte hermaphrodite peut déterminer l'atrophie d'un sexe seulement et favoriser, au contraire, le fonctionnement du sexe opposé. C'est ainsi que chez les Ophiures infestées par des Orthonectides, on observe, en général, avec la réduction des ovaires une activité plus grande des testicules. Il semble qu'il y ait là la réalisation d'un des moyens par lesquels s'est opérée soit chez les végétaux, soit chez les animaux, le passage de l'état hermaphrodite à l'état unisexe. Meehan a observé sur des végétaux des faits analogues résultant de l'action de champignons radicicoles. En conséquence, la séparation des sexes par castration parasitaire paraît donc être un phénomène d'ordre général.

— Sur les conditions aux limites en hydrodynamique. Note de M. P. DUHEM.

— M. MARRY présente à l'Académie un volume intitulé : « La pression artérielle de l'homme à l'état normal et pathologique », par Potain. Cet ouvrage était terminé et allait être livré à la publicité au moment où est survenue la mort de l'auteur.

— M. JACQUIN adresse un Mémoire intitulé : « Etude du vol des oiseaux, au sujet de la dirigeabilité des aérostats. »

— M. E. MOSSÉ adresse une note relative à la navigation aérienne.

— M. P. PHILIPPI demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 9 décembre 1901 qui contenait un Mémoire intitulé « La conquête de l'air. »

— MM. Alfred PICARD et Jules TANNERY prient l'Académie de les comprendre parmi les candidats à la place d'Académicien libre devenue vacante par le décès de M. de Jonquières.

M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° La carte géologique d'Islande à $\frac{1}{600\,000}$ dressée par M. Thoroddsen.

2° Le deuxième volume de l'ouvrage : « L'alimentation en eaux et l'assainissement des villes », par M. Ed. IMBEAUX;

3° Le rapport sur les travaux du service du nivellement général de la France en 1899 et 1900, par M. Ch. LALLEMAND.

— Sur la croissance des fonctions entières. Note de M. Pierre BOUTROUX.

— Remarque sur la communication précédente. Note de M. Paul PAINLEVÉ.

— Sur les séries factorielles. Note de M. NIELS NIELSEN.

— Coïncidences entre les éléments des planètes. Note de M. Jean MASCART.

Ce que nous remarquons c'est que l'auteur propose de rapporter les orbites planétaires au plan de Jupiter et non à l'écliptique.

— Sur l'application des équations de Lagrange aux phénomènes électro-dynamiques et électromagnétiques. Note de M. LIÉNARD.

— Electrodynamique des corps en mouvement. Note de M. E. CARVALLO.

— Constantes critiques et complexité moléculaire de quelques composés organiques. Note de MM. Ph. A. GUYE et Ed. MALLET.

1° Les composés aromatiques oxygénés et azotés étudiés (Anisol, Phénéthol, m-Crésol, Aniline, Diméthylaniline, Diméthyltoluidine) ne sont pas polymérisés à l'état critique, du moins d'une façon appréciable; 2° entre le point d'ébullition et le point critique ces composés ne sont pas polymérisés d'une façon appréciable, peut-être existe-t-il une très faible polymérisation dans la phase liquide à basse température. Ces conclusions se trouvent appuyées par le fait que: 1° les ascensions capillaires de l'aniline indiquent une faible polymérisation dans la phase liquide à basse température; et 2° les ascensions capillaires du métacrésol démontrent qu'à des températures voisines du point d'ébullition ce composé est encore partiellement polymérisé dans la phase liquide.

Pour les nitriles on arrive aux conclusions suivantes: 1° à l'état critique, tous les nitriles aliphatiques sont nettement polymérisés; 2° leurs coefficients de polymérisation sont les plus forts qui aient été observés jusqu'à présent; 3° la polymérisation décroît à partir du premier terme, tout en étant encore très appréciable avec le capronitrile; 4° le benzonitrile lui-même est peut-être encore partiellement polymérisé à l'état critique; 5° entre le point d'ébullition et le point critique, les nitriles étudiés restent polymérisés dans les deux phases.

— Sur quelques propriétés physiques de l'hydrogène sélénié. Note de MM. de FORCRAND et FONZES-DIACON.

Les propriétés physiques de l'hydrogène sélénié ont été peu étudiées jusqu'ici: voici quelques-unes de ces propriétés.

Point d'ébullition. — 40° sous la pression normale.

Densité à l'état liquide. — à — 42°, 2,12.

Température de solidification. — 64°.

Solubilité dans l'eau. — Très peu soluble.

— Remarques sur les oxydes de molybdène. Note de M. GUICHARD.

Il résulte de cette note que l'on ne sait encore rien de précis sur la composition des oxydes de molybdène tout au moins sur l'oxyde rouge et sur les oxydes bleus.

Sur la décomposition de l'acétylène pendant la combustion. Note de M. Fernand GAUD.

L'encrassement des becs par la polymérisation de l'acétylène par la combustion ne devient possible que si le débit des becs construit pour 30 litres descend au-dessous de 5 litres. C'est-à-dire devient inférieur au $\frac{1}{6}$ de sa valeur normale.

— Sur le tribromo et le triiodonaphtoxanthonium et sur les éthers bromhydrique bibromé et iodhydrique biiodé du prétendu binaphtylène-glycol. Note de R. FOSSE.

Les dérivés tribromés et triiodés que l'on a considéré comme des éthers, des hydracides bihalogénés du binaphtylène-glycol ne sont pas autre chose que les dérivés tribromés et triiodés du dinaphtoxanthonium dans lequel l'oxygène est tétravalent.

— Action des éthers propioniques monohalogénés sur l'acétylacétone sodée. Note de M. MARCHÉ.

En faisant réagir pendant 10 heures à la température de 120-140° l' α -bromopropionate et le β -chloropropionate d'éthyle sur l'acétylacétone sodée on obtient l' α -méthyl- β , β -diacétylpropionate d'éthyle et le β -diacétylbutyrate d'éthyle.

Le premier de ces éthers a une densité égale à 1,067 à + 15° qui bout à 149-151° C. sous 33 millimètres de pression, il est insoluble dans l'eau. L'éthylate de sodium le transforme en α -méthyllévulate d'éthyle bouillant à 188°. Avec l'hydroxylamine il donne de oxazol correspondant qui bout à 143-145° sous 21 millimètres dont on retire par saponification l'acide qui cristallise en aiguilles fusibles à 106° et une dioxime fusible à 133°. Avec la semicarbazide il donne une semicarbazone fusible à 207-208°.

Le second bout à 154-155° sous 15 millimètres de pression. Son sel de cuivre fond à 209°.

— Contribution à l'étude des modifications chimiques chez la plante soumise à l'influence du chlorure de sodium. Note de MM. E. CHARABOT et A. HÉBERT:

Conclusions: L'addition du chlorure de sodium au sol a pour effet d'accentuer: 1° l'augmentation de la proportion centésimale de matière organique dans la plante; 2° la perte relative d'eau. En même temps qu'il exerce sur le végétal cette double influence le chlorure de sodium favorise l'éthérification et entrave au contraire la transformation du menthol en menthone.

— Théorie biologique de la vision. Note de M. G. BOHN.

— Des formes élémentaires du phosphore chez les Invertébrés. Note de M. Jean GAUTRELET.

Soit dans le sang, soit dans les carapaces ou coquilles des crustacés et des mollusques, il existe du phosphore sous les deux formes élémentaires minérale et organique.

— L'utilisation des sucres par l'organisme. Note de MM. CHARRIN et BROCARD.

— Sur l'assimilation du sucre et de l'alcool, par l'*Eurotyopsis Gayoni*. Note de M. P. MAZÉ.

Les faits signalés dans cette note tendent à démontrer que l'*Eurotyopsis Gayoni* s'organise à partir de l'alcool et de l'ammoniaque sans perte sensible de matière.

— Les indications de la prophylaxie et du traitement de la tuberculose pulmonaire fondées sur la connaissance de son terrain. Note de MM. Albert ROBIN et Maurice BINET.

— Sur l'origine de certaines maladies des chrysanthèmes. Note de M. CHIFFLOT.

— Le tuffeau siliceux de la Côte-aux-Buis à Grignon. Note de M. STANISLAS MEUNIER.

— Apparition, chez une pouliche, des lésions analogues à celles qui se sont présentées chez sa mère à la suite d'un accident survenu pendant qu'elle la portait. Note de M. Le HELLO.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI. — I^{re} PARTIE

Livraison 724

AVRIL

Année 1902

SUR LA « MÉTHODE DE LA PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE » ET SUR SON APPLICATION A LA DIFFÉRENCIATION DES SUBSTANCES ALBUMINOÏDES

Par le D^r Jean Effront.

La propriété que possèdent certains sels de précipiter les matières albuminoïdes de leur solution, a fourni à Hofmeister ⁽¹⁾ une base pour la méthode de la précipitation fractionnée.

On emploie cette méthode : pour la séparation des matières albuminoïdes, dans l'étude du mécanisme des transformations subies par les matières protéiques sous l'action des enzymes, ainsi que dans l'étude des substances actives des sérums et glandes ⁽²⁾. Son application se généralise de plus en plus, quoique ses résultats ne soient pas également appréciés par tous les savants. Elle compte même parmi ses adversaires des hommes de science d'une indiscutable compétence.

C'est à cause de l'importance prise par cette méthode dans les recherches physiologiques, que nous avons tenu à la présenter aux lecteurs du *Moniteur scientifique*. Dans cette étude, on trouvera un exposé critique de la méthode de la précipitation fractionnée, ainsi que quelques expériences personnelles sur ce sujet.

I. — NOTIONS GÉNÉRALES SUR LE POUVOIR DE PRÉCIPITATION DES SELS

Beaucoup de sels ont la propriété de précipiter les matières albuminoïdes de leur solution.

La nature du précipité diffère radicalement suivant le sel employé. Avec l'acétate de fer, l'acétate neutre ou basique de plomb ; avec le sulfate de cuivre ; le chlorure de mercure, le précipité obtenu est un composé métallo-organique, produit par une réaction des sels sur les substances albuminoïdes.

Avec d'autres sels, tels que, par exemple, le sulfate d'ammonium, le sulfate de zinc, l'acétate de potasse, le sulfate et le chlorure de sodium, le précipité est d'une tout autre nature. La matière albuminoïde précipitée n'a subi aucun changement ; le précipité peut être facilement débarrassé des sels y adhérant, et il se dissout dans l'eau en une solution identique à la solution primitive. Ainsi, suivant le sel, on obtient deux actions différentes : l'une chimique, l'autre physique.

L'action physique des sels a attiré tout spécialement l'attention des chimistes. Le pouvoir de précipitation, exercé par les sels sur les matières albuminoïdes, diffère essentiellement d'après la nature respective de ces sels, qu'on peut ainsi diviser en trois catégories : a) le sulfate de zinc, d'ammonium, l'acétate de potassium, sont les agents les plus actifs : ils précipitent toutes les ma-

(1) HOFMEISTER. — Zur Lehre von der Wirkung der Salze. Archiv. fur. exper. Pathol. und. Pharmakol. 1884, Bd 24-25.

(2) A. OSWALD. — Die Eiweisskorper der Schilddrüse Hoppe Seylers's, *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. XXVII, 1899.

IDE et A. LEMAIRE. — Etude sur la répartition de l'antitoxine diphtéritique dans les groupements albumineux du sérum. *Archives internationales de pharmaco-dynamie et de thérapie*, 1899, t. VI.

A. LEBLANC. — Contributions à l'étude de l'immunité acquise. *La Cellule*, 1901, t. XVIII.

tières albuminoïdes naturelles et l'albumose. Dans la même catégorie peuvent entrer les nitrate et chlorure de calcium, ainsi qu'un mélange de sulfate de magnésium et de sulfate de sodium, seulement le précipité obtenu avec ces derniers sels change de nature par un séjour prolongé en présence de ces réactifs.

b) Le sulfate de magnésium possède un pouvoir de précipitation assez considérable.

c) Le chlorure de sodium, le nitrate et le sulfate de sodium cristallisé. Ces sels ne précipitent pas toutes les matières albuminoïdes, et même faut-il une solution très concentrée et souvent une saturation pour obtenir un précipité complet.

Les sels de la catégorie a) agissent très efficacement à concentration relativement faible ; leur pouvoir de précipitation augmente avec la densité du liquide : c'est-à-dire que plus la solution se rapproche du point de saturation, plus elle est active.

Les conditions chimiques et physiques du milieu influencent considérablement le pouvoir, que possèdent les sels, de précipiter les matières albuminoïdes de leur solution. La présence dans la solution albuminoïde de substances étrangères, la température et la réaction du milieu sont des facteurs qui ont une grande importance dans le pouvoir de précipitation des sels. Dans un liquide légèrement acide, la précipitation est plus rapide et plus complète que dans une solution neutre. Il faut remarquer aussi qu'une partie de l'acide contenu dans le liquide est toujours entraînée avec le précipité, ce qui fait admettre que l'acide et les matières précipitées sont combinés ?

On a cherché à établir une relation entre le poids moléculaire des sels et leur pouvoir de précipitation, mais ce rapport n'existe pas ; la solubilité ou la teneur en eau de cristallisation n'ont pas non plus d'influence marquante. Il est également difficile d'établir un rapport entre les autres propriétés physiques et chimiques des sels et leur pouvoir de précipitation.

Le mécanisme de la précipitation reste encore à expliquer. Les sels qui se montrent actifs dans la solution albuminoïde, ont le même pouvoir dans la solution d'hydrate de carbone et dans celle de savon.

D'après les uns, la séparation des substances de leur solution, par l'action des sels, provient du degré d'affinité de ces substances pour l'eau. Mis en contact avec des substances ayant peu d'affinité pour l'eau, le sel leur en enlève une partie indispensable à leur dissolution, de là la précipitation de ces matières.

Hofmeister, qui ne se contente pas de cette explication, incline à admettre que le phénomène de dissociation, qui se produit dans le sein du liquide, joue un rôle dans la précipitation des matières albuminoïdes par les sels.

Pasternak ⁽¹⁾ développe l'idée émise par Hofmeister. Voici ce qu'il dit : « La matière albuminoïde ne peut être précipitée de sa solution qu'à condition que ses micelles soient entourées d'une couche de molécules salines non dissociées qui les défendraient contre l'action dissolvante des ions. Mais en présence des micelles dissoutes dans le liquide, la distribution des molécules non dissociées n'est plus uniforme comme dans un milieu libre d'albuminoïde. Les micelles exerçant leur attraction plus ou moins grande sur les molécules non dissociées, suivant la constitution chimique de ces dernières, forment des centres où la concentration des molécules est plus grande que dans l'intervalle entre les micelles. Plus l'affinité des micelles pour un sel quelconque est grande, plus facilement sera atteinte autour d'elles la concentration des molécules nécessaire pour précipiter l'albuminoïde ».

Les notions que l'on possède, sur le pouvoir de précipitation des sels sur les matières albuminoïdes, ont servi de point de départ à un grand nombre de recherches scientifiques ⁽²⁾. Différents auteurs emploient les sels pour purifier, séparer, caractériser les différentes matières protéiques, ainsi que les nombreux produits de leur dédoublement. On a fait un classement des matières protéiques, suivant la facilité avec laquelle les sels précipitent leur solution.

La caséine, le fibrinogène appartiennent à un groupe de matières protéiques facilement précipitables.

La caséine peut être précipitée complètement par le sulfate de magnésium, ainsi que par le chlorure de sodium à saturation.

(1) SWIGEL PASTERNAK. — Sur les propriétés physiques de la Micelle albuminoïde. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1901, p. 174.

(2) a) HAMMARSTEIN. — Über die Anwendbarkeit des Magnesiumsulfates zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Serumalbumin und Globulinen. *Zeitsch. f. physiol. Chem.* 8, 467-502.

b) HEYNSIUS. — Über das Verhalten der Eiweisstoffe zu Salzen von Alkalien und Alkalischen Erden. *Arch. für die Ges. physiol.* (34) 330.

c) K. SPIRO. — Über physikal und physiolog. *Selection Dissertationschrift*, Strasbourg, 1897.

d) HALLIBURTON. — Muscle-Plasma ; Proteids of Milk ; *Jour. of Physiol* (8) 133 (11) 448.

e) NASSE. — Über das Aussalzen der Eiweisstoffe. *Pf. Arch.* 1887, 504.

f) FRANZ HOFMEISTER. — Ueber Regelmässigkeiten in der eiweisfallenden Wirkung der Salze und ihre Beziehung zum physiologischen Verhalten derselben. *Arch. f. experim. Pathol.* 24 (247-260).

Le fibrinogène est précipité de sa solution, si l'on ajoute à celle-ci un volume égal de chlorure de sodium saturé.

Le groupe des globulines forme une limite entre les corps facilement précipitables. Elles précipitent complètement par le sulfate de magnésium à saturation et de sa solution neutre par le chlorure de sodium.

L'albumine n'est pas précipitée complètement par le chlorure de sodium, ni par le sulfate de magnésium, mais elle l'est complètement par le sulfate de zinc et d'ammonium.

Les produits du dédoublement des matières protéiques se comportent très différemment avec les sels : l'hétéro-albumose, par exemple, est complètement précipité de la solution neutre par le chlorure de sodium ; d'autres, comme le deutéro-albumose C, ne précipitent qu'en présence de sulfate d'ammonium à saturation dans un milieu acide.

Le changement de réaction du milieu fournit souvent des renseignements utiles sur la nature des matières protéiques.

L'albumine ne précipite point de sa solution quand on l'acidifie par l'acide acétique, ou lorsqu'on sature sa solution neutre par le chlorure de sodium. Mais, si après avoir saturé la solution d'albumine au chlorure de sodium, on l'acidifie ensuite avec l'acide acétique, on obtient un précipité.

On constate le même phénomène en précipitant l'albumose par du chlorure de sodium : quand on ajoute à une solution d'albumose premier du chlorure de sodium jusqu'à demi-saturation, on n'aboutit pas à une précipitation ; mais le précipité apparaît aussitôt que la réaction du liquide est acide.

Le précipité, ainsi obtenu, est l'hétéro-albumose.

II. — DIFFÉRENCIATION DES SUBSTANCES ALBUMINOÏDES NATURELLES PAR LA MÉTHODE DE LA PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE

Comme nous l'avons vu, les sels se comportent de façon très différente avec les diverses matières albuminoïdes, et leur pouvoir de précipitation peut fournir en certains cas de très utiles indications.

Un pas en avant a été fait dans cette voie par Hofmeister ⁽¹⁾ et ses élèves. Ce savant a démontré qu'on peut aboutir à la différenciation des diverses substances albuminoïdes, en se servant d'un seul sel, employé à des doses différentes.

La méthode de Hofmeister est basée sur les observations suivantes :

Quand on ajoute avec précaution à une solution d'albumine une solution de sulfate d'ammonium, on constate, qu'en présence d'une certaine dose de ce sel, le liquide, d'abord transparent, se trouble. Si après un repos, on filtre, le trouble reparait dans le liquide transparent, sitôt qu'on y ajoute à nouveau une fraction de sels, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'albumine soit entièrement précipitée. La précipitation est donc continue et graduelle jusqu'à complète disparition d'albumine dans la solution.

Les deux limites : Commencement et fin de la précipitation : correspondent à une teneur constante de sel. La limite inférieure correspond à une dose de sel provoquant un trouble persistant ; la limite supérieure à une dose de sel donnant une précipitation complète.

Les deux limites caractéristiques de précipitation ne s'observent pas seulement avec les solutions d'albumine, mais avec toutes les matières albuminoïdes.

La concentration de sel, correspondant aux deux limites de précipitation, diffère considérablement suivant les matières albuminoïdes employées. Il résulte donc qu'on peut aboutir à une différenciation des différentes substances appartenant à la classe des albuminoïdes, par la détermination des deux limites de précipitation.

Pour aboutir à des résultats constants par la méthode de précipitation fractionnée, il faut se placer dans des conditions toujours les mêmes et strictement déterminées. Voici comment on procède :

La solution albuminoïde est amenée à une teneur d'environ 2 % ; la solution de sulfate d'ammonium est préparée par saturation à froid ; elle a un poids spécifique de 1,253-1,255.

(1) G. KAUDER. — Zur Kenntniss der Eiweiss Körper des Bluteserums *Arch. f. experim. Pathologie und Pharmacie* (20) 411.

W. REYE. — Ueber Nachweis und Bestimmung des Fibrinogens. *Inaugural-Dissertation Strasbourg*, 1898.

S. LEWITH. — Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Archiv. f. experim. Patholog. un Pharmac.* (24), S. 1-15.

POHL. — Ein Neues Verfahren zur Bestimmung des Globulens in Harn und in Serösen Flüssigkeiten. *Arch. f. experim. Patholog. und Pharmak* (20) 426.

E. P. PICK. — Ein neues Verfahren zur Trennung von Albumosen und Peptonen *Zeitsch. f. physiol. chem.* XXIV, s. 246, 1897.

On prend une série de tubes à réactifs, numérotés.

Dans chacun on verse 2 centimètres cubes de solution protéique.

On ajoute 6 centimètres cubes d'eau dans le tube I, et l'on mélange ; on verse ensuite dans ce tube 2 centimètres cubes de solution saturée de sulfate d'ammonium, on agite le tube avec précaution pour éviter la formation d'écume, et on laisse reposer.

Dans le tube 2 et les suivants on ajoute la solution saline, en augmentant chaque fois de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, tandis qu'on diminue en proportion l'eau ajoutée, afin d'arriver dans tous les tubes à un volume de 10 centimètres cubes.

Le premier tube dans lequel apparaîtra une opacité durable, nous indiquera la limite inférieure de précipitation. On exprimera cette limite par le nombre de centimètres cubes de sel employé.

Pour déterminer la limite supérieure, on laissera reposer tous les tubes troubles pendant 24 heures, après quoi on filtre. Le liquide, filtré et complètement limpide, sera additionné de $\frac{2}{10}$ centimètre cube de solution saline.

Le tube dans lequel n'apparaîtra plus de trouble au contact de la solution saline, indiquera la précipitation complète et marquera conséquemment la limite supérieure.

Voici les résultats qu'on obtient avec cette méthode, en opérant sur les solutions de matières albuminoïdes naturelles :

	Limite inférieure	Limite supérieure
Fibrinogène,	1,9	2,8
Caséine	2,2	3,6
Globuline	2,9	4,6
Albumine	6,4	9

Le fibrinogène et la caséine ont la limite inférieure de précipitation assez rapprochée. La première commence à précipiter quand la solution est additionnée de 1,9 de sulfate d'ammonium saturé ; la seconde commence à précipiter avec 2,2 de sel.

La globuline ne commence à précipiter qu'en présence d'une concentration supérieure de sel. Entre la globuline et l'albumine, l'écart entre les limites inférieures est plus grand encore : de 2,9 à 6,4.

La même gradation se retrouve dans la limite supérieure ; le fibrinogène précipite complètement en présence de 2,8, tandis que l'albumine précipite complètement en présence de 9 centimètres cubes.

La dose, qui provoque la précipitation complète, est toujours plus caractéristique que celle en présence de laquelle la précipitation commence.

Nous avons vu plus haut que par un choix de sels comme matière précipitante, on pense faire un certain classement des matières albuminoïdes.

Le fibrinogène, la caséine sont précipités par le chlorure de sodium, tandis que le précipité de la globuline ne s'obtient qu'avec le sulfate de magnésium, et que l'albumine ne précipite ni par le chlorure de sodium, ni par le sulfate de magnésium. Avec la méthode de précipitation fractionnée, on arrive à un classement analogue : le fibrinogène possède la limite inférieure la plus basse et l'albumine la plus élevée.

III. — DIFFÉRENCIATION DES PRODUITS DE TRANSFORMATION DES MATIÈRES ALBUMINEUSES

La méthode de précipitation fractionnée permet, dans beaucoup de cas, de séparer de leur solution diverses matières albuminoïdes naturelles qui s'y trouvent mélangées.

Ainsi on peut arriver à séparer de la même solution le fibrinogène, la globuline et l'albumine.

On peut aussi tirer profit de la connaissance des limites supérieures dans la purification de la substance albuminoïde. Hofmeister et ses élèves ont appliqué la méthode à la séparation des produits d'hydratation des matières protéiques. Ils sont parvenus à isoler, à caractériser différents produits de dédoublement, et, à l'heure actuelle, la méthode se trouve strictement liée, non seulement aux notions que l'on possède sur la marche de la peptonisation, mais aussi à l'idée qu'on se fait du groupement moléculaire des différentes substances albuminoïdes. Quand, après lui avoir fait subir l'action des pepsines, on traite une matière albuminoïde naturelle par des solutions de sulfate d'ammonium, on constate qu'elle se comporte de la même façon qu'une solution contenant en mélange différentes substances.

La limite supérieure n'est plus une limite stable comme c'était le cas pour une solution ne contenant qu'une seule substance, mais la solution accuse plusieurs limites supérieures.

En appliquant la méthode de précipitation fractionnée aux matières albuminoïdes naturelles, ayant subi l'action des pepsines, on arrive d'abord, à l'aide de doses relativement faibles de sulfate à une limite supérieure. Le liquide débarrassé de son précipité ne précipite plus par une nouvelle addition de 0,2 c. c. de sulfate, mais quand on augmente sensiblement la dose de sel, un nouveau précipité apparaît, et, par une addition graduelle de solution saline, on aboutit à une nouvelle li-

mite supérieure. Celle-ci est suivie d'un point neutre où il n'y a plus précipitation, puis vient une troisième limite inférieure où commence un précipité.

Voici, d'après Pick, la marche de précipitation fractionnée d'une solution de peptone Witte à 5 %.

NN	Solution de peptone cent. cubes	Eau cent. cubes	Solution de sulfate d'ammonium centim. cubes	Précipitation	Addition au liquide filtré de 0,2 cm ³ de sulfate d'ammonium	Remarques
1	2	7	1	pas de précipité	pas de trouble	
2	2	5,6	2,4	pas de précipité	léger trouble	
3	2	5,4	2,6	léger trouble	précipité	1 ^{re} limite inférieure
4	2	5	3	précipité	précipité	
5	2	4	4	»	précipité	
6	2	3,6	4,4	»	liquide reste limpide	1 ^{re} limite supérieure
7	2	3	5	»	liquide reste limpide	
8	2	2,6	5,4	»	précipité	2 ^e limite inférieure
9	2	1,8	6,2	»	liquide reste limpide	2 ^e limite supérieure
10	2	1,2	6,8	»	liquide reste limpide	
11	2	0,8	7,2	»	précipité	3 ^e limite inférieure
12	1	0	9,5	»	liquide reste limpide	3 ^e limite supérieure

Dans l'essai n° 1, le liquide se compose de : 2 centimètres cubes de peptone, 7 centimètres cubes d'eau et 1 centimètre cube de sulfate d'ammonium saturé. La rubrique « précipitation » nous indique si le mélange reste limpide.

La précipitation commence seulement dans le n° 3, et, par conséquent, la première limite inférieure correspond à 2,6 de sulfate.

La précipitation, provoquée, dans le n° 3, par le sulfate, est loin d'être complète. La rubrique « solution filtrée » nous indique que le liquide additionné de 2,6 de sulfate et débarrassé ensuite du précipité, par filtration, donne un précipité nouveau si l'on y ajoute 0,2 c. c. de sulfate. Dans le n° 6, la rubrique « solution filtrée » nous dit que la solution filtrée ne précipite plus à ce point ; c'est donc 4,4 qui est la limite supérieure.

Le liquide débarrassé de la première fraction de précipité, par la filtration, commence à se troubler de nouveau en présence de 5,4 de sulfate. Entre la limite supérieure de la première précipitation et la limite inférieure de la suivante se trouve un intervalle, point neutre qui se constate de même entre 9 et 11.

La méthode de précipitation fournit par conséquent, avec la peptone, trois fractions différentes présentant chacune deux limites distinctes.

	Limite inférieure	Limite supérieure
1 ^{re} fraction.	2,6	4,4
2 ^e fraction.	5,4	6,2
3 ^e fraction.	7,2	9,5

Après avoir été débarrassé de ces trois fractions, le liquide contient en solution encore des matières albuminoïdes que l'on peut diviser en deux nouvelles fractions. La première est précipitée quand on acidifie le liquide saturé, au préalable, de sulfate d'ammonium ; la dernière de ces fractions reste en solution. Pour opérer la séparation des fractions sur une plus grande échelle, on procède de la manière suivante : on filtre le liquide pour en séparer les matières non dissoutes. On neutralise pour précipiter la sentonine, on fait bouillir pour coaguler les substances coagulables restantes et on amène le liquide à une teneur d'environ 5 % de matières albuminoïdes ; dans ce liquide, on produit alors la précipitation fractionnée par des doses différentes de sulfate. Pour séparer la première fraction, on ajoute à la solution de peptone 1 volume de solution saturée de sulfate d'ammonium. On laisse reposer 24 heures, après quoi on ramasse le précipité sur un filtre. Ce précipité est lavé ensuite avec une solution de sulfate saturé à moitié, redissous dans l'eau et précipité de nouveau par les mêmes quantités de sel.

Pour aboutir à des produits plus purifiés, on précipite la substance à trois ou quatre reprises, en présence de la même quantité de sel.

Le liquide, débarrassé de la première fraction, est filtré ; pour obtenir la deuxième fraction, on y ajoute $\frac{1}{2}$ volume de solution saline ; le précipité est lavé avec la solution saline saturée au $\frac{2}{3}$, redissous à diverses reprises dans l'eau, et chaque fois précipité en saturant le liquide au $\frac{2}{3}$.

La troisième fraction s'obtient quand on sature, avec du sulfate d'ammonium en poudre, le liquide filtré, débarrassé de la deuxième fraction. La quatrième se précipite quand, au liquide filtré

de la troisième fraction, on ajoute 1/10 de volume d'acide sulfurique dilué et saturé par le sulfate d'ammonium.

Pour aboutir à un précipité complet, on laisse deux jours au repos le liquide acidulé; on lave le précipité avec une solution saturée et acidifiée, et on le purifie enfin dans des conditions analogues à celles de la purification des fractions précédentes. La cinquième fraction reste en solution dans le liquide débarrassé des quatre fractions précédentes.

On désigne la première fraction sous le nom d'*albumose* 1^{er}; les fractions 2, 3, 4 sous le nom de *deutéro-albumose* A, B, C; la cinquième est considérée comme peptone.

Les cinq fractions séparées dans la peptone Witte, se retrouvent également dans les produits d'hydratation de toutes les matières protéiques obtenues, soit par les acides, soit par les enzymes.

Voici les limites de précipitation des quatre albumoses, d'après leurs différentes provenances.

Provenance	1 ^{re} fraction Albumose premier		2 ^e fraction Deutéro-albumose A		3 ^e fraction Deutéro-albumose B		4 ^e fraction Deutéro albumose C.	
	Limite inférieure	Limite supérieure	Limite inférieure	Limite supérieure	Limite inférieure	Limite supérieure	Limite inférieure	Limite supérieure
Caséine	2,6	4,4	5,2	7,2	8,2	9,5	Saturation réaction acide	
Fibrine	2,6	4,4	5,4	6,2	7,2	9,5		
Ovalbumine . . .	3,6	4,6	5,6	6	7	7,8		
Sérum albumine .	4,2	4,6	5,4	6,2	7,2	8		
Sérum globuline .	3,8	4,6	5,6	7,2	7,8	8,6		
Peptone Witte . .	2,6	4,4	5,4	6,2	7,2	9,5		

L'intervalle entre la limite supérieure d'une fraction et la limite inférieure de la fraction suivante est partout très élevé, et ces limites ne peuvent pas être confondues.

La limite supérieure de la première fraction varie de 4,4 à 4,6 pour les différentes matières albuminoïdes. Dans les fractions suivantes, on constate déjà de plus grandes différences.

Les limites inférieures de l'albumose 1^{er} diffèrent de 2,6 à 4,2.

Cette différence peut s'expliquer soit par la différence de la nature de la même fraction provenant de différentes substances, soit encore par une plus simple cause: l'état de pureté plus ou moins grand des matières albuminoïdes employées.

En réalité, les limites des fractions sont sujettes à certaines fluctuations provenant des conditions de milieu: la concentration, l'acidité sont des facteurs très importants.

Le rôle exercé par la concentration des matières protéiques sur les limites des fractions est très considérable. C'est que:

								Limite inférieure	Limite supérieure
Dans une solution de 5 0/0 de peptone, les limites de la 1 ^{re} fraction sont:								2,6	4,4
»	»	10 0/0	»	»	»	»	»	2,2	4,4
»	»	15 0/0	»	»	»	»	»	2,2	4,8
»	»	20 0/0	»	»	»	»	»	2	4,6

La limite inférieure se trouve abaissée par la concentration. Dans une solution de 5 0/0 la limite inférieure est de 2,6, tandis que déjà dans la solution de 10 0/0 elle descend à 2,2.

Toutes les matières albuminoïdes ne se comportent pas de la même manière; c'est ainsi que Kauder a trouvé que, dans le sérum sanguin, les limites de précipitation de la globuline varient légèrement avec la quantité d'albuminoïde contenu dans le sérum, tandis que les limites de précipitation de l'albumine du sérum sanguin sont constantes. La réaction chimique du milieu exerce une action plus sensible encore.

Voici les limites de trois fractions de fibrine peptonisée, obtenues à réaction neutre, à réaction alcaline et à réaction acide.

	Première fraction			Deuxième fraction			Troisième fraction		
	Neutre	Acide	Alcaline	Neutre	Acide	Alcaline	Neutre	Acide	Alcaline
Limite inférieure . . .	2,6	1,2	2,4	5,4	4,7	5,8	7,2	6,3	7,4
Limite supérieure . . .	4,4	4,3	4,4	6,2	5,9	6,2	9,5	7,7	9,5

La réaction acide abaisse considérablement la limite inférieure des trois fractions. Elle exerce aussi une influence sur la limite supérieure, mais à un degré moins élevé.

La réaction alcaline manifeste, sur ces limites de précipitation, une action moins prononcée que la réaction acide. En dehors de l'action produite par la réaction du milieu et par la concentration, les limites peuvent encore être influencées par la présence dans la solution de corps étrangers.

Néanmoins, les limites de fractionnement apparaissent toujours très nettement quand on opère avec des substances pures en solutions neutres et à une concentration de 2 à 5 %.

Les résultats obtenus par la méthode de précipitation fractionnée, à l'aide de sulfate d'ammonium, ont reçu une confirmation nouvelle par les travaux de Zunz ⁽¹⁾ et de Pincktus. Ces savants ont démontré que les cinq fractions obtenues à l'aide du sulfate d'ammonium, peuvent s'obtenir également en opérant avec le sulfate de zinc ou avec le sulfate de sodium anhydre.

Zunz, qui a étudié avec beaucoup de soin l'action du sulfate de zinc, constate une analogie absolue entre les résultats obtenus par les sulfates de zinc et d'ammonium.

En travaillant avec le sulfate de zinc, les trois premières fractions s'obtiennent dans la solution neutre, la quatrième en présence d'une réaction acide et après la saturation avec le sel.

L'influence exercée sur les fractionnements par les conditions de milieu et le degré de concentration a été parallèlement constatée avec les deux sels. Toutefois, vu la formation, dans certains cas, de combinaisons de zinc insolubles, il est toujours préférable de choisir les réactions acides. La dose la plus favorable est 0,75 d'acide sulfurique %. Pour conserver toujours les mêmes conditions de milieu, il est nécessaire d'amener au même degré d'acidité : la solution de matières albuminoïdes, celle des sels de zinc et l'eau servant pour amener le liquide à un volume constant. Les expériences de Zunz portent sur les produits de transformation de : ovalbumine, — sérum-albumine, — sérum globuline, — ainsi que sur la caséine ; les trois premiers de ces produits étaient dans un état de pureté presque parfait.

Voici comment on opère : on dissout 2 grammes de substances albuminoïdes, dans 100 centimètres cubes de liquide contenant 30 centigrammes d'acide chlorhydrique et 4 centigrammes de pepsine. On laisse digérer à 40°, jusqu'à ce qu'on constate une réaction de peptone. Arrivé à ce point, le liquide est filtré, exactement neutralisé, et filtré à nouveau, puis acidifié avec l'acide sulfurique jusqu'à une teneur de 0,74 % du liquide. La solution saline est préparée par saturation à froid ; elle accuse une densité de 1,450.

Voici les résultats obtenus :

Provenance	Albumose Premier		Deutéro albumose A		Deutéro-albumose B		Deutéro-albumose C	
	Limite inférieure	Limite supérieure	Limite inférieure	Limite supérieure	Limite inférieure	Limite supérieure	Limite inférieure	Limite supérieure
Ovalbumine . . .	2,4	4,6	6,4	6,8	7,2	8,2	8,4	à saturation
Sérum albumine . .	2,4	4,8	5,2	6	7,2	8,2	8,8	
Sérum globuline . .	2,6	4,6	5,8	7,2	7,4	8,4	8,8	
Caséine	2,8	4,4	5,4	6,6	7,4	8,4	8,9	
Peptone Witte . .	3	4,6	5,8	6,4	7,6	8,2	8,6	

Si l'on compare les limites des fractions, obtenues avec les sels d'ammonium et de zinc, on constate des différences assez notables ; mais dans les deux cas, on obtient un même nombre de fractions, avec un intervalle bien tranché entre les limites.

IV. — RÉACTIONS CHIMIQUES DES QUATRE FRACTIONS D'ALBUMOSE

Les quatre fractions obtenues par la précipitation fractionnée possèdent, nous venons de le voir, des limites constantes dans les mêmes conditions de milieu et avec une même concentration. Hofmeister et ses élèves considèrent ces fractions comme étant composées de substances différentes et ils se sont appliqués à les caractériser par des réactions chimiques.

La première fraction : albumose 1^{re}, est composée de proto-albumose et d'hétéro-albumose de.

(1) E. ZUNZ. — Die fractionirte Abscheidung der peptischen Verdauungs producte mittelst Zinksulfate-Hoppe. *Seylers Zeitschrift für physiologische chemie*, XXVII, heft. 3, 219 ; — ZUNZ. — Ueber den quantitativen Verlauf der peptischen Eiweisspaltung. *Hoppe. Seylers zeitschrift für physiolog. Chemie*, XXVIII p. 133 ; — ZUNZ. — De la séparation des albuminoïdes par l'emploi des sels. *Annales de la Société royale des sciences médicales et naturelles de Bruxelles*, t. IX, 1900 ; — BAUMANN et BÖMER. — Ueber die fallung der Albumosen durch Zinksulfate. *Zeitsch. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1898 ; — S. W. PINKUS. — *The Journal of Physiologie*, 1901, t. XXVII.

Kuhn. Ces deux substances peuvent être séparées par dialyse ou à l'aide d'alcool. Pour cela, on additionne d'un volume d'alcool à 95 %, une solution d'albumose 1^{re} à 5 % ; on chauffe au réfrigérant pendant 5 à 10 heures. La partie précipitable est l'hétéro-albumose, la substance albuminoïde restant en solution est le proto-albumose.

Les deux albumoses de la première fraction diffèrent l'un de l'autre non seulement par la solubilité dans l'alcool, mais aussi par d'autres caractères propres à l'hétéro-albumose : sa solution se trouble par quelques gouttes d'acide nitrique dilué ; elle fournit un précipité abondant en présence d'une faible dose d'acétate de cuivre, et également avec le réactif Almensché ; le précipité obtenu avec ce réactif ne se dissout plus dans un excès du réactif. Les fractions 2, 3, 4 sont composées de deutéro-albumose A, B, C.

Les deux dernières sont considérées comme composées d'une unique substance. La fraction A, au contraire, est composée de deux substances *a* et *b*, qui se distinguent par différentes teneurs en soufre.

La fraction A*a* fournit, par l'ébullition avec l'alcali et l'acétate de plomb, un léger brunissement, tandis que, traité de la même façon, A*b* donne une coloration brun noir.

Il y a une différence aussi quand on ajoute aux solutions des deux substances une faible quantité d'acétate de cuivre : A*a* fournit un précipité abondant ; A*b* ne précipite pas.

Les réactions principales des différentes fractions se trouvent réunies dans le tableau suivant.

Réactifs	1 ^{re} fraction		2 ^e fraction		3 ^e fraction Deutéro-albumose B	4 ^e fraction Deutéro-albumose C
	Hétéro-albumose	Proto-albumose	Deutéro-albumose A <i>a</i>	Deutéro-albumose A <i>b</i>		
Solution diluée de sulfate de cuivre . .	+++	—	+	—	—	—
Acide nitrique à froid	+++	—	+	—	—	—
Solution à 1/2 saturée de chlorure de sodium + acide nitrique . .	++	+	+	—	—	—
Un volume de solution saturée de chlorure de sodium acidifié par l'acide acétique .	+	+	+	+	—	—
Saturation avec le chlorure de sodium et acidifié avec acide nitrique	+	+	+	+	+	—
Solution neutre, chlorure de sodium à saturation	+++	+++	+++	+++	+	—
Ebullition du liquide avec acétate de plomb dans un milieu alcalin	+	+	+	+++	++	—
Réaction Molische .	+	+	++	++	++	++

Le signe + indique une apparition de trouble ou de précipité. Le nombre de ces signes une idée de l'intensité de l'action. Le signe — indique l'absence de trouble ou de précipité.

L'ébullition du liquide par l'acétate de plomb, dans un milieu alcalin, est employée pour indiquer la présence du soufre oxydable.

Une + correspond à un faible brunissement ou liquide ; trois + indiquent un noircissement et un précipité.

Le deutéro-albumose A*b* contiendra, d'après ces réactions, le maximum de soufre oxydable, tandis que le deutéro-albumose C est exempt complètement de soufre.

La réaction de Molische (coloration obtenue par le naphtol en présence d'acide sulfurique) indique la présence d'un groupement d'hydrates de carbone.

La première fraction contient peu de substances riches en hydrates de carbone, les suivantes seront beaucoup plus riches. La rubrique : acide nitrique à froid, indique l'addition d'une ou deux gouttes d'acide nitrique dilué. — L'hétéro-albumose fournit, dans ces conditions, un précipité ; le deutéro-albumose A*a*, un léger trouble. Hofmeister et ses élèves attribuent une grande valeur à ces réactifs distinctifs.

D'après eux, les fractions obtenues se trouvent bien caractérisées par l'ensemble de leurs propriétés physiques, chimiques et physiologiques.

On doit constater toutefois que les preuves qu'ils apportent à l'appui de leur manière de voir sont loin d'être très démonstratives.

Les réactions enregistrées dans le tableau pour chacun des groupes ne sont pas très nettes. A l'exception peut-être de l'hétéro-albumose, toutes les fractions se confondent et de plus leurs réactions ne sont pas toujours constantes. Les propriétés diffèrent sensiblement suivant les matières albuminoïdes employées. C'est ainsi que le deutéro-albumose C ne fournit point la réaction du soufre, lorsqu'il provient de la fibrine, et est riche, au contraire, en soufre, quand il provient du sérum-albumine. Les mêmes fractions donneront une réaction de furfurool faible ou forte suivant qu'elles proviennent du produit de l'hydratation de la fibrine ou d'ovalbumine.

Du reste, les partisans de la méthode de précipitation fractionnée reconnaissent cette irrégularité, mais ils l'expliquent ingénieusement par les natures diverses des matières premières : la fraction emprunte aux substances dont elle provient, des particularités caractéristiques. Quoi qu'il en soit, la différenciation chimique des fractions se trouve basée sur la réaction des colorations et précipitations.

Ces réactifs peuvent, en certains cas, fournir de précieux indices. il serait pourtant imprudent de se baser exclusivement sur ces indications, pour tirer une conclusion sur l'identité de deux corps. Cette réserve s'impose tout particulièrement dans le cas présent.

On n'a pas encore obtenu les matières albuminoïdes dans un état de pureté parfaite. En précipitant leur solution, on entraîne aussi les diverses substances qui s'y trouvent mélangées. La précipitation de ces substances peut se produire aussi avec intervalles suivant la concentration du liquide ; on ne peut donc pas, même si elles se montrent constantes, se servir de certaines propriétés des fractions comme indices de différenciation. De même les réactions de précipitations et de colorations distinctes peuvent être attribuées aussi bien aux impuretés précipitées par la présence de sels, qu'à la substance albuminoïde.

V. — EXPÉRIENCES DE DUCLAUX SUR LA PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE DES SULFATES DE QUININE

Nos connaissances sur les propriétés physiques et chimiques des quatre albumoses, qu'on obtient par la méthode de précipitation fractionnée, sont encore fort peu étendues à l'heure actuelle.

Les réactions des fractions, que nous venons d'étudier, apportent peu de clarté sur leur nature et surtout sur leur différenciation. Doit-on conclure que les quatre fractions se trouvent formées de la même substance ? qu'il n'y a pas de différence chimique entre les différents albumoses ? et que par conséquent la séparation obtenue est plutôt artificielle que réelle ? Duclaux⁽¹⁾ est de cet avis ; il se prononce catégoriquement contre tous les résultats obtenus par la méthode de précipitation fractionnée. D'après lui, la méthode est absolument sans valeur ; les fractions qu'on obtient ne sont que des espèces chimiques créées par la méthode, et, pour confirmer cette manière de voir, l'éminent chimiste cite des expériences très intéressantes sur la cristallisation des sulfates de quinine, et montre l'analogie existant dans la précipitation fractionnée de ce dernier corps avec l'albuminoïde.

La solution saturée de sulfate basique de quinine précipite en présence de sulfate de métaux alcalins, ou alcalino-terreux. — La précipitation, ou plutôt la cristallisation, marche à une allure très irrégulière. En choisissant une dose de sulfate d'ammonium convenable, on peut arriver à précipiter une partie de la quinine ; la solution débarrassée du précipité (de cristaux) fournira de nouveau un précipité avec une nouvelle dose de sulfate d'ammonium.

Voici quelques détails sur ces expériences :

Dans un flacon contenant 100 centimètres cubes de quinine saturée, on ajoute différentes doses de sel d'ammonium en poudre ; on laisse reposer 24 heures, et on pèse le précipité obtenu.

0,10 %	de sulfate ammon.	donne un précipité de	0,59 sulf. quinine	} Solution de sel de quinine 1/2 gramme par litre
0,25 %	»	»	0,97 »	
0,5 %	»	»	1,03 »	
1 %	»	»	1,17 »	
2 %	»	»	1,18 »	} Solution de sel de quinine 1,96 grammes par litre
2 %	»	»	1,06 »	
4 %	»	»	1,16 »	
8 %	»	»	1,37 »	
16 %	»	»	1,56 »	

Entre les doses 0,1 % et 0,25 % de sulfate d'ammonium, on constate une très sensible diffé-

(1) E. DUCLAUX. — Sur la différenciation des matières albuminoïdes, *Annales de l'Institut Pasteur*, t. VI, 1892. — DUCLAUX. — Sur la coagulation, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1892. — DUCLAUX. — Sur les actions coagulantes, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1892.

rence dans la cristallisation du sulfate de quinine ; on n'obtient plus ce même effet en augmentant la dose de sulfate d'ammonium : par la dose de 1 à 2 grammes de sulfate, la quantité de précipité est presque la même, quoiqu'une grande partie de quinine reste encore en solution, qui ne précipitera qu'en présence d'une beaucoup plus forte dose de sulfate d'ammonium. Cet essai nous montre la possibilité d'obtenir dans une solution de quinine un grand nombre de fractions correspondant à différentes doses de sulfate d'ammonium.

On voit aussi que la précipitation de la quinine peut se faire à coups successifs, avec intervalle dans lequel l'addition d'une faible dose de sulfate ne produit point de précipité. En réalité, si on ajoute 1 % de sel ammoniac à une solution saturée de quinine, on obtiendra, avec le temps, un liquide, qui, débarrassé du précipité, contient encore 0,8 de sel de quinine.

Pour obtenir, dans ce liquide, un nouveau précipité appréciable, c'est-à-dire une deuxième fraction, il faut employer une dose de sulfate d'ammonium deux ou trois fois plus grande que celle du début. Entre la première et la deuxième fraction, il y a donc une marge au moins de 1 à 3.

En adoptant cette méthode, on peut obtenir à volonté un grand nombre de fractions bien caractérisées au point de vue des limites, mais composées toutes d'une substance identique. En présence de ces faits, Duclaux conseille, avec raison, une grande réserve. Il dit qu'il faut être beaucoup plus prudent qu'on ne l'a été jusqu'ici, pour identifier les précipités produits par l'action des sels.

D'après le savant chimiste, l'action mise en œuvre dans la précipitation étant d'ordre plus chimique que physique, il est imprudent de lui demander une différenciation des espèces. Toutes ces actions sont contingentes, irrégulières, ayant des caprices apparents. On ne doit pas distinguer les matières précipitées dans le même liquide par des quantités de sels inégales, ni donner le même nom aux matières précipitées dans deux liquides différents par des quantités égales de sels.

Les expériences avec le sulfate de quinine ne sont pas toutefois de nature à résoudre le problème et on ne peut pas non plus admettre toutes les conclusions qu'on tire de ces expériences.

Il existe évidemment une grande analogie entre les deux phénomènes, mais cette analogie n'est pas absolue. Des différences très marquantes et d'une nature essentielle se notent dans une étude faite de près : ramassons les fractions, obtenues dans les solutions de quinine, par l'addition de 1 % de sulfate d'ammonium. Dissolvons-les dans l'eau et faisons une solution saturée. Ajoutons à cette solution saturée 1 % de sel ammoniac. Nous obtiendrons un nouveau précipité, qui ne sera pas composé de la totalité de quinine se trouvant en solution. Pour aboutir à un précipité plus complet, il faut ajouter une quantité de sels beaucoup plus grande. En ménageant la dose de sulfate d'ammonium, nous pouvons, par coups successifs, obtenir toute une série de fractions, comme on obtient avec du sulfate de quinine non précipité. Les fractions de quinine se comportent donc comme la quinine avant le fractionnement.

Nous constatons toute autre chose avec les matières albuminoïdes. Prenons, par exemple, une solution contenant 1 % de globuline et 1 % d'albumine. La méthode de précipitation fractionnée nous donnera deux fractions : le liquide saturé à $1/2$ avec le sel fournira le précipité de globuline ; dans le liquide débarrassé du précipité et additionné de sel, jusqu'à complète saturation, se produira le précipité d'albumine.

Les deux fractions purifiées fourniront des solutions se comportant tout à fait autrement que le mélange primitif.

Dans la solution de globuline, un précipité apparaîtra, avant que le liquide soit à moitié saturé ; la solution d'albumine ne précipitera pas dans ces conditions.

On peut obtenir les mêmes résultats avec les matières albuminoïdes peptonisées.

Par la méthode de précipitation fractionnée, les albumoses peuvent être partagés en 4 fractions et chacune de ces fractions, prises isolément et placées dans des conditions identiques, se précipitera en présence d'une quantité déterminée de sel, différente pour chaque fraction. Chacune des fractions isolées possède ses deux limites de précipitation, constantes et stables, pour la même concentration et la même réaction du milieu. — Ce sont ces particularités qui caractérisent les fractions des matières albuminoïdes et qu'on ne retrouve pas dans les fractions de solution de sulfate de quinine.

VI. — FORMATION RESPECTIVE DES DIFFÉRENTS ALBUMOSES

Par ce que nous venons de voir, on peut conclure que l'argument principal mis à jour pour combattre la méthode des précipitations fractionnées, parle plutôt en faveur de cette méthode que contre elle. Les matières albuminoïdes, quoi qu'on dise, peuvent, dans de certaines conditions, être caractérisées et séparées par des doses différentes d'un même sel.

La question de l'individualité des 4 albumoses paraît moins claire. Les réactions distinctives de leurs fractions sont loin d'être nettes et concluantes ; et le fait de la présence de limites cons-

tantes et différentes pour chaque fraction, tout en étant un indice favorable, ne peut servir comme base d'appréciation à l'identification chimique des différentes fractions.

Le problème à résoudre est fort délicat ; on a très peu de données sur la constitution moléculaire des matières albuminoïdes et les différences qui peuvent exister entre les albumoses sont, par conséquent, très difficiles à saisir. Ces corps, très voisins, diffèrent peut-être par leur seul poids moléculaire et rien d'étonnant, dans ces conditions, à ce qu'on ne parvienne pas à une différenciation par les réactifs chimiques.

Dans l'étude des produits de saccharification de l'amidon, on se heurte à des difficultés analogues. Les dextrines que l'on obtient ne diffèrent ni par leur pouvoir rotatoire, ni par leur pouvoir réducteur. Elles se comportent d'une façon identique avec la plupart des réactifs chimiques.

La différenciation des dextrines a pu être établie seulement en étudiant la marche graduelle de la saccharification, ainsi que l'action de l'amylase sur les différentes fractions de dextrine isolées.

Dans l'étude de Zunz sur l'emploi du sulfate de zinc pour la séparation des albuminoïdes, on trouve des indications intéressantes, sur la répartition de l'albumose, à différentes phases de la peptonisation des matières albuminoïdes. Zunz se sert, pour ses recherches, de solution de pepsine dans l'acide chlorhydrique à 3 grammes par litre. Dans la solution active, il dissout une quantité de substance albuminoïde : 1 à 1 1/2 %. Il laisse digérer à 40° et il prélève des échantillons à intervalle. Dans ces échantillons, il précipite quatre fractions à l'aide du sulfate de zinc. Il détermine l'azote total du liquide avant la précipitation par le sulfate ; puis l'azote contenu dans chaque fraction précipitée. Cette analyse d'azote sert de base à la répartition des différents albumoses et peptones. Voici les chiffres obtenus avec le sérum-albumine cristallisé :

Durée de l'action Heures	Répartition d'azote dans les fractions : Azote ‰					
	Albumose Premier	Deutéro- albumose A	Deutéro- albumose B	Deutéro- albumose C	Albumoses Total	Deutéro- albumoses Total
2	17,94	4,0	12,92	1,64	36,50	18,56
4	7,02	8,97	8,58	1,38	25,95	18,93
8	1,13	6,05	15,53	1,20	23,91	22,78
24	1,12	3,71	4,47	3,52	12,81	11,60
48	0,7	0,00	1,19	7,00	8,89	8,19
72	0,54	0,00	0,4	5,87	6,81	6,27

Le premier prélèvement d'échantillons se fait après 2 heures ; à ce moment, le liquide ne fournit plus de précipité acide albumine par la neutralisation du liquide. — La rubrique albumose total nous indique qu'à ce moment, sur 100 azote contenus dans le liquide, 36 1/2 se trouvent dans l'albumose. L'albumose total diminue au fur et à mesure que la peptonisation avance ; après 8 heures, on a 23,91 ; après 70 heures, il ne reste que 6,81. On remarque une marche analogue dans la rubrique albumose premier. Après 2 heures, 17,92 ; après 4 heures, 7,02, après 48 heures, 0,7.

La marche décroissante d'albumose premier est très rapide, et la quantité disparue est supérieure, à certain moment, à la quantité d'albumose total transformé. C'est ainsi que dans l'intervalle de 4 à 8 heures, on trouve une diminution de 2,04 albumose total, alors que l'albumose premier, transformé dans le même intervalle de temps, est de 5,89 ; cette marche dans la décroissance de l'albumose premier indique que le deutéro-albumose se forme aux dépens de l'albumose premier ; par conséquent aux différentes phases de la peptonisation le liquide doit contenir des quantités variées de deutéro-albumose, quantités qui ne seront pas en rapport du laps de temps de la digestion. Dans la rubrique deutéro-albumose, nous trouvons réellement cette marche irrégulière ; tandis qu'après 2 heures, on trouve 18,56 ; après 4 heures, lorsque la peptonisation est déjà beaucoup plus avancée, la quantité de deutéro-albumose n'a pas diminué ; après 24 heures, on arrive même à une notable augmentation : 22,78 ; mais ensuite commence la période de décroissance et après 72 heures on ne trouve plus que 6,27.

Cette marche ascendante et descendante se retrouve dans chacun des 3 deutéro-albumoses. De plus, on peut constater que les différents deutéro-albumoses ne se produisent pas exclusivement au détriment de l'albumose premier ; puisque, entre 4 et 8 heures, le deutéro-albumose B, a augmenté de : 8,58 à 15,53 ; il s'est donc formé 6,95, tandis que dans ce même temps l'albumose premier n'a perdu que 5,89 ; le deutéro-albumose B se trouve formé en partie par le deutéro-albumose A.

La même observation peut se formuler à propos de la formation du deutéro-albumose C ; entre 24 et 48 heures, cette fraction a augmenté de 3,52 à 7, tandis que l'albumose premier a diminué seulement de 1,12 à 0,7.

Pour avoir une idée plus nette de la répartition des albumoses au moment de la peptonisation, il faut déterminer la proportion de chaque fraction, dans la quantité totale d'albumose présent à chaque prise d'échantillon.

L'analyse des échantillons prélevés nous montre que les 4 albumoses se retrouvent à chaque phase de la peptonisation dans des proportions très différentes.

L'albumose premier est le produit qui se forme le plus abondamment dès le début de l'action de la pepsine ; il disparaît assez rapidement, en laissant un petit résidu, composé principalement d'hétéro-albumose.

Le deutéro-albumose A, tout en arrivant à son maximum plus tard que l'albumose premier, disparaît plus vite que ce dernier. Le deutéro-albumose C arrive à son maximum quand la peptonisation est plus avancée, il a des caractères de produits secondaires.

RÉPARTITION DE L'ALBUMOSE DANS LES DIFFÉRENTES PHASES DE PEPTONISATION
POUR 100 ALBUMOSE

Durée de l'expérience Heures	Albumose Premier	Deutéro-albumose A	Deutéro-albumose B	Deutéro-albumose C
2	49,15	10,958	35,39	4,49
4	27,052	34,566	33,06	5,31
8	4,726	25,303	64,951	5,01
24	8,736	28,939	34,39	27,4
48	7,874	0,0	13,385	78,74
72	7,929	0,0	5,87	86,19

Les différences que l'on constate dans les proportions des divers albumoses, l'augmentation très sensible de l'albumose C, la diminution de l'albumose premier, la disparition du deutéro-albumose A, sont autant de données qui parlent plutôt en faveur de l'existence de différents albumoses, car la même substance arbitrairement partagée ne pourrait pas présenter des propriétés si spéciales.

Au point de vue de la répartition des albumoses, on peut obtenir des données plus précises en étudiant la peptonisation sous l'action d'acides faibles. Par l'action de l'acide sur la matière albuminoïde, on obtient, d'après Goldschmidt (1) les mêmes albumoses qu'avec les enzymes ; mais la transformation par les acides étant beaucoup plus lente, on peut suivre plus aisément la marche d'hydratation et saisir le moment correspondant à chacun des albumoses.

Dose d'acide Durée d'expérience Température	Acide chlorhydrique 1/4 normal Après 1 heure 18° Centigrade	Acide chlorhydrique 1/4 normal Après 18 heures 40° Centigrade	Acide chlorhydrique 1/4 normal Après 48 heures 40° Centigrade	Acide chlorhydrique 4 fois normal Après 16 heures 40° Centigrade
Albumose premier	—	+	+	—
Deutéro-albumose A	—	—	+	+
Deutéro-albumose B	+	+	+	+
Deutéro-albumose C	—	—	—	+

Le signe + marque la présence d'albumoses ; le signe — l'absence.

Les essais avec l'ovalbumine nous montrent que, selon la concentration de l'acide et la durée de l'expérience, on peut aboutir exclusivement au deutéro-albumose B, ou à l'albumose premier et au deutéro-albumose B, ou encore à l'albumose premier, et les deutéro-albumoses A et B.

Ces résultats sont très favorables à la méthode de précipitation fractionnée. Ils confirment aussi les résultats obtenus avec la pepsine. L'albumose premier et le deutéro-albumose B sont les produits qui se forment d'abord ; le deutéro-albumose A est un produit secondaire et le deutéro-albumose C n'apparaît que comme un produit final de la transformation. Cette fraction se forme difficilement en présence des acides et n'apparaît en appréciable quantité que dans les dernières phases de la peptonisation.

VII. — MARCHE COMPARÉE DE LA TRANSFORMATION DE L'ALBUMOSE PREMIER ET DES DEUTÉRO-ALBUMOSES

Autant qu'on peut en juger par les expériences citées dans les chapitres précédents, l'albumose premier disparaît graduellement pendant la marche de la peptonisation. Il était donc intéressant d'étudier ce point, étant donnée la marche différente des trois autres fractions d'albumose.

(1) FRANZ GOLDSCHMIDT. — Ueber die Einwirkung von Säuren auf Eiweissstoffe Inaugural-Dissertation, Hambourg, 1898.

Nous avons fait quelques essais à ce propos avec l'albumine d'œuf.

Voici les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés pour ces expériences :

Les blancs d'œufs battus sont filtrés sur un filtre en soie. Le liquide dilué avec l'eau distillée et ensuite filtré sur un filtre en papier est amené à une teneur de 3 % albumine. Par litre de liquide, on ajoute 500 centimètres cubes d'acide dilué contenant 3 grammes d'acide chlorhydrique et 1 décigramme de pepsine. On laisse agir pendant une demi-heure à 50°; on refroidit, on neutralise avec la soude, et le liquide débarrassé de sentonine est porté à ébullition pour coaguler l'albumine non transformée.

Le liquide filtré est à nouveau additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à une teneur de 3 grammes par litre. On ajoute 1 décigramme de pepsine et on laisse digérer à 40° dans un flacon fermé. A différentes reprises, on prélève des échantillons dans lesquels on précipite l'albumose premier. D'après la teneur en azote du précipité obtenu, on établit la quantité d'albumose premier, présent dans le liquide aux différentes phases de la peptonisation.

DISPARITION GRADUELLE DE L'ALBUMOSE

Durée de l'action	Albumose 1 ^{er} Pour 100 de liquide milligrammes
Au début.	481
Après 30 minutes.	421
» 60 »	369
Après 1 heure 1/2	312
» 2 »	284
» 2 » 1/2	278
» 4 »	265
» 8 »	151
» 24 »	142
» 48 »	71

Pour la détermination de l'albumose premier, dans tous les échantillons on a prélevé 20 centimètres cubes de liquide, on a ajouté 0,4 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et 17 centimètres cubes de solution saturée de sulfate de zinc acidifié. On laisse 24 heures au repos; on filtre ensuite le précipité et on le lave à cinq reprises avec une solution saturée à 1/2 de sulfate.

Au début de la deuxième peptonisation, le liquide, débarrassé de sentonine et d'albumine non transformé, contenait 690 milligrammes d'albumose total. Comme albumose premier on a trouvé 481 milligrammes.

Dans le liquide aussi riche en albumose premier, on peut suivre facilement sa disparition graduelle pendant la peptonisation.

Dans les trois premiers échantillons, pris du début à 1 heure et demie, on constate, jusqu'à un certain point, une proportionnalité entre le temps et le produit transformé.

Dans l'échantillon suivant, on voit déjà un ralentissement très prononcé, puis la quantité d'albumose va toujours décroissant.

Cette disparition graduelle est très caractéristique pour l'albumose premier. Cette particularité ne se retrouve pas dans les trois deutéro-albumoses; la précipitation fractionnée nous apporte donc une séparation réelle entre les produits transformés; puisque voici déjà, des quatre fractions obtenues, une absolument distincte des trois autres.

Les natures différentes des albumoses peuvent aussi être reconnues par les actions diverses de la pepsine sur chaque fraction. Les essais que nous avons faits dans cette voie ont donné des résultats assez satisfaisants.

La solution d'albumine d'œuf à 5 % est soumise à l'action de la pepsine. On arrête la peptonisation après 12 heures, et le liquide, après neutralisation, ébullition et filtration est partagé en 2 parties. Dans la première partie on précipite séparément l'albumose premier, puis ensemble les 3 deutéro-albumoses. Dans la deuxième partie, on précipite le deutéro-albumose C, après avoir débarrassé le liquide de tout autre albumose. Les trois précipités sont lavés, purifiés; on fait avec chacun d'eux une solution ainsi composée: 1 gramme et demi de substance, dissoute dans 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 0,3. — On ajoute 5 centigrammes de pepsine et on laisse dans un flacon fermé à 40°. A différentes reprises, on prélève des échantillons dans lesquels on détermine chaque fois la quantité de peptone formée (substance non précipitable par les sels).

Produits employés	Peptone formée dans 100 centimètres cubes de liquide		
	Après 4 heures	Après 12 heures	Après 24 heures
Albumose premier	0,41	0,92	1,1
Deutéro-albumoses	0,37	0,74	0,89
Deutéro-albumoses C	0,2	0,26	0,33

Si on compare la quantité de peptone formée par l'albumose premier, avec celle formée par les deutéro-albumoses, on voit que la peptonisation des deux produits ne marche pas de pair. L'albumose premier se peptonise facilement, tandis que la transformation du deutéro-albumose est beaucoup plus lente. Après 12 heures d'action, on obtient 0,92 gr. avec l'albumose premier; 0,74 gr. avec le deutéro-albumose. Après 24 heures, on a 1,11 gr. avec l'albumose premier et 0,89 gr. avec le deutéro-albumose. On peut donc en conclure la non-identité de ces deux fractions; de plus, on peut conclure aussi à la non-homogénéité des deutéro-albumoses, puisque la marche de peptonisation du deutéro-albumose C est tout autre que celle du mélange des deutéro-albumoses. Le deutéro-albumose C fournit, après 24 heures, 0,33 de peptone au lieu de 0,89 gr. formés par le mélange des deutéro-albumoses.

CONCLUSIONS

1. La méthode de précipitation fractionnée fournit des résultats certains dans des solutions ne contenant qu'une seule espèce de matières albuminoïdes. Dans certains cas seulement elle peut être appliquée à l'analyse d'un mélange de matières protéiques.

2. La méthode peut être employée avec avantage dans l'étude des produits de transformation des matières albuminoïdes par les enzymes et les acides.

3. Les 4 albumoses qu'on obtient par la méthode de précipitation fractionnée doivent être envisagés comme le groupement de corps distincts, et non comme la même substance divisée artificiellement. — L'individualité de chaque fraction est confirmée par le fait que, suivant les conditions où l'on se place, on peut aboutir à l'un ou l'autre albumose et que l'apparition ou la disparition de chacun correspond à des moments différents.

4. L'albumose premier diffère des deutéro-albumoses par la propriété suivante :

a) Sous l'action de la pepsine, il se transforme graduellement, c'est-à-dire que la quantité trouvée dans deux prises d'échantillon pendant les essais est moindre dans le second ou reste stationnaire, mais n'augmente jamais. — Les deutéro-albumoses qui se forment au détriment l'un de l'autre et de l'albumose premier accusent, au contraire, pendant la peptonisation, deux ou plusieurs maxima.

5. Le deutéro albumose C se comporte différemment des albumoses premiers et des deutéro-albumoses A et B, envers la substance active.

6. Les 4 albumoses, tout en accusant des propriétés distinctives, ne peuvent pas être envisagés comme des corps chimiques distincts, proprement dits, mais plutôt comme un groupement de corps : l'albumose premier est composé de proto-albumose et d'hétéro-albumose, celui-ci bien caractérisé par le précipité qu'on obtient dans les solutions, par l'acide nitrique à froid ou bien par l'acétate et le sulfate de cuivre.

Dans le deutéro-albumose A, Zunz distingue 2 fractions; le deutéro-albumose C ne peut être considéré, non plus, comme substance homogène, puisque sous l'action de la pepsine il se comporte comme un mélange de 2 substances, l'une sensible et l'autre insensible à l'action de l'enzyme.

D'après Hofmeister, la concentration à laquelle un sel donné commence à précipiter une substance albuminoïde est aussi caractéristique que le point de fusion d'un corps cristallin.

Cette affirmation ne peut se justifier que jusqu'à un certain point. Certes la méthode de précipitation fractionnée n'est pas encore parfaite, il y entre une foule de facteurs difficiles à saisir et influençant les résultats, mais ses défauts ne sont pas de nature à la rendre impraticable et si réellement il y a imprudence à conclure à l'identité de deux corps précipités de leur solution par la même quantité de sel, il serait, d'un autre côté, déraisonnable de renoncer à une méthode ayant rendu de grands services et que nulle autre n'est venue encore remplacer.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par M. Frédéric Reverdin ⁽¹⁾.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a complété ses marques de *Lanafuchsines* par la nouvelle marque 6B qui est d'un unisson un peu plus difficile que les précédentes, mais qui doit cependant trouver son emploi en dehors de la teinture en rouge vif comme élément rouge, dans les nuances foncées. Ce colorant présente, d'après les fabricants, un intérêt tout particulier pour la production de bleus et de bleus marine bon marché, en combinaison avec les cyanols et les verts cyanols. Au point de vue de la solidité à la lumière la Lanafuchsine 6B est supérieure aux anciennes marques, SB et SG. On teint avec la Lanafuchsine en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et de 4 % d'acide sulfurique. Mais ce colorant montant aussi bien en bain neutre de sulfate de soude seulement, peut être employé avec avantage dans la teinture des tissus mi-laine ; il offre en outre un certain intérêt pour la teinture de la soie en nuances fuchsine, solides à la lumière et au frottement.

Le *Vert cyanol 6G*, qu'on emploie en bain additionné d'acide sulfurique et de sulfate de soude, donne une nuance plus vive et plus jaunâtre que la marque B, dont nous avons eu l'occasion de parler précédemment, elle donne aussi une nuance plus solide à la lumière, et se prête bien aux mélanges avec d'autres colorants comme les orangés, les Lanafuchsines, l'azo-orseille BB, etc.

Le *Bleu péri pour laine G* complète la marque B ; tandis que cette dernière tire sur le bleu violet, la nouvelle marque donne des nuances bleu verdâtre, qui se comportent très bien à la lumière artificielle. La combinaison des deux marques donne, avec un reflet excessivement vif, tous les tons courants de bleu marine. Les « Bleus péri pour laine B à G » sont surtout destinés à la teinture des tissus. Ils n'exigent aucun mordantage, ni aucun traitement après teinture ; on les emploie simplement en bain additionné de sulfate de soude et de bisulfate de soude ou d'acide sulfurique dans des récipients en cuivre ou en bois. On garnit le bain de teinture avec

	{ 25 % de sulfate de soude cristallisé
	{ 10 » de bisulfate de soude
ou	{ 30 » de sulfate de soude cristallisé
	{ 4 » d'acide sulfurique

et la quantité nécessaire de colorant. On entre les pièces préalablement dégraissées dans le bain chauffé à 60-70°, on porte en 20 minutes à l'ébullition, puis après une heure d'ébullition on ajoute

	5 % de bisulfate de soude
ou	2 » d'acide sulfurique

et on continue à faire bouillir pendant une demi-heure encore. On emploiera pour le nuancage de préférence des produits appartenant au groupe des colorants unissant facilement tels que le cyanol extra, les verts cyanol B à 6G, l'azo-orseille BB, l'orangé GG.

Le *Bleu pur immédiat* est un nouveau bleu au soufre qui donne des nuances d'une grande vivacité et d'une grande pureté. Une brochure illustrée par un certain nombre d'échantillons teints, indique, dans tous ses détails, le mode d'emploi qui, d'une manière générale, consiste à teindre en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude, de sulfocinate de soude et de sel marin, puis à traiter après teinture au bichromate de potasse et sulfate de cuivre en présence d'acide acétique.

Les teintes obtenues avec le « Bleu pur immédiat », spécialement celles traitées aux sels métalliques, ont une très bonne solidité au lavage ; la solidité à la lumière, tout en pouvant être considérée comme très bonne, n'atteint cependant pas celle du « Bleu immédiat C ». La solidité au frottement du Bleu pur immédiat est supérieure à celle de l'indigo. Les fabricants espèrent que ce nouveau produit offrira un intérêt considérable pour les industries du tissage et de la bonneterie, ainsi que pour la teinture du coton en bourre et en pièces. Ils fabriquent en outre pour la teinture sur appareils mécaniques une marque spéciale particulièrement soluble, dénommée : *Bleu pur immédiat pour cannettes*.

Une autre marque de *Bleu immédiat*, la marque CR introduite récemment dans le commerce, possède d'après les fabricants les mêmes qualités remarquables de solidité que le « Bleu immédiat C », tout en étant d'une nuance plus vive et plus violacée. Il faut le choisir pour les nuances indigo rougeâtres et s'en tenir à l'ancienne marque pour les teintes à reflet plus bleuté. La teinture et le vaporisage s'effectuent exactement d'après le mode d'emploi donné précédemment pour le Bleu immédiat C avec la seule différence qu'il faut employer un peu plus de sulfure de sodium. La solidité du Bleu immédiat à la lumière est supérieure à celle de l'indigo, sa bonne ré-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1901, p. 754.

sistance aux acides permet d'employer le coton teint au Bleu immédiat dans la confection de tissus mi-laine dont la laine doit être teinte ultérieurement au bouillon, en bain acide.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a adressé à sa clientèle des cannettes teintées avec son *Bleu immédiat CR*, de la manière suivante : On teint sur appareils mécaniques dans un premier bain renfermant :

900 litres d'eau
4 » de lessive de soude à 40°Bé
10 kilogrammes de « Bleu immédiat CR »
10 » de sulfure de sodium cristallisé.

Pour regarnir les bains suivants on ajoute :

1-5 à 2 0/0 de lessive de soude à 40°Bé
6 à 10 » de « Bleu immédiat CR »
6 à 10 » de sulfure de sodium cristallisé

du poids des cannettes à teindre ; on teint au bouillon pendant environ trois quarts d'heure.

Après teinture, on élimine par le vide ou au moyen d'une pompe, le bain retenu par les cannettes et pour les en débarrasser plus complètement, on les comprime ensuite fortement au moyen soit de l'air comprimé, soit de la vapeur ; on vaporise pendant trois quarts d'heure.

D'après les fabricants, le « Bleu immédiat CR » peut concurrencer l'indigo ; ses teintures résistent au frottement, elles sont très solides au lavage et à la lumière et coûteraient à peine la moitié de celles préparées à l'indigo.

Le *Noir Pluton L extra* est une nouvelle marque de la série des « Noirs Pluton » qui se distingue par une grande solidité à la lumière et constituerait même, d'après les fabricants, le colorant noir le plus solide.

Il est destiné à la teinture du coton et on l'emploie en bain additionné de sel de Glauber et de carbonate de soude ; il fournit une nuance noire vive tirant sur le violet ; par diazotation et développement avec le développeur H, on obtient une nuance plus brune et avec le développeur A une nuance plus violet bleu, présentant une bonne solidité au lavage.

C'est pour la teinture de la mi-laine que le noir Pluton L présente le plus d'intérêt ; il donne en bain neutre, additionné de sel de Glauber, un très joli noir foncé,

Le *Rose solide benzo 2BL* est une nouvelle couleur substantive rouge, destinée spécialement à l'obtention de tons roses. On le fixe sur coton, comme de coutume, en bain additionné de sel de Glauber et de soude ; pour les tons clairs, on teint en bain de savon. Ce produit égalise bien et les bains s'épuisent facilement.

La teinture, même en nuance claire, résiste très bien à la lumière ainsi qu'aux alcalis.

Le *Jaune solide Diamine FF* dont le mode d'emploi est le même que celui des autres couleurs « diamine » est recommandé pour la production de jaunes purs ainsi que pour le nuancage, à cause de la vivacité de ses nuances et de leur solidité excellente à la lumière. Le jaune solide Diamine FF étant très soluble convient bien à la teinture sur coton en flottes et en pièces ainsi qu'à la teinture sur appareils mécaniques. Il teint également les fibres végétales et les fibres animales, ce qui permet de l'employer avantageusement pour la teinture des tissus mixtes ; pour la teinture des tissus soie-coton, sa bonne solidité aux acides est aussi d'une grande importance.

Le *Bleu solide Diamine C*, de la *Manufacture Lyonnaise des matières colorantes*, se distingue par sa solidité à la lumière et la facilité avec laquelle il unit. Aussi les fabricants le recommandent-ils pour la teinture du coton à ses différents états de fabrication. Dans les cas où l'on n'exige pas une très grande solidité au lavage et au foulon, il pourra aussi remplacer avantageusement les bleus qui demandent après teinture un traitement aux sels métalliques et qui sont actuellement d'un emploi assez courant. On teint pour les nuances claires en bain additionné de

5 à 10 0/0 de sulfate de soude
1/2 0/0 de carbonate de soude

et en doublant ces quantités pour les nuances foncées.

Le Bleu solide diamine C peut aussi servir pour la teinture de la mi-laine (laine et coton), de la mi-soie (soie et coton) et de la soie.

Les *Héliotropes Diamine G. O. B.*, s'emploient de la même manière que les autres couleurs « Diamines ». Ces colorants offrent, selon les fabricants, un intérêt égal pour la teinture en nuances claires et vives et pour la production à bon marché de nuances nourries dans les tons violets et Bordeaux. Ils unissent très bien et sont très solubles, en sorte qu'ils se prêtent fort bien à la teinture sur appareils mécaniques.

Diazotées et développées avec le β -naphтол, les trois marques ci-dessus fournissent des bleus marines corsés, d'une bonne solidité au lavage et au foulon et d'une assez bonne solidité aux acides (pour les articles mi-laine). Elles peuvent aussi servir à la teinture de la mi-laine (laine et coton) et à celle de la mi-soie (soie et coton).

Le *Brun Diamine R* est une nouvelle marque possédant la vivacité de nuance des marques antérieures de bruns diamines et présentant sur elles l'avantage de donner des teintures plus solides

au lavage et à la lumière. On teint avec ce brun comme avec les autres couleurs « diamine » en présence de carbonate de soude et de sulfate de soude et on augmente encore la résistance à la lumière et au lavage par un traitement au bichromate de potasse et sulfate de cuivre.

Nous signalons aux teinturiers un fort beau carnet d'échantillons, récemment édité par la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes*, renfermant un grand nombre de teintures sur tissus de confection pour hommes, accompagnées d'observations générales concernant l'application de ses principaux colorants employés dans la teinture en pièces. Le teinturier y trouvera une foule de renseignements intéressants et une grande variété de nuances.

La *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis* qui, comme on le sait, livré à la teinture les premiers colorants au soufre dont l'emploi est devenu si considérable dans la teinture du coton, a réuni en huit élégants cartons, des échantillons teints avec ses principaux colorants sulfurés tels que le *cachou de Lavul*, le *noir Vidal*, le *noir Saint-Denis*, les *thiocatéchines*, les *gris et noirs autogènes*. L'intérêt des colorants au soufre est accru par le fait que tous ces produits de même nature peuvent être employés en mélanges dans le même bain de teinture, ce qui fournit une gamme de nuances extrêmement étendue et que l'on peut développer à l'infini par des combinaisons de deux ou de plusieurs de ces produits en proportions diverses, ainsi qu'en faisant intervenir différents fixateurs dont on peut aussi faire varier les proportions respectives. Les matières colorantes sulfurées constituent de véritables mordants pour des colorants basiques tels que les Violettes de Paris, les Bleus méthylène, les Bruns Bismarck, etc., de telle sorte que ceux-ci se fixent sans le concours d'aucun autre mordant sur coton piété avec ces dits colorants.

Les matières colorantes sulfurées se distinguent d'une manière générale par leur grande solidité à la lumière, au lavage, à la plupart des agents chimiques et notamment aux acides et aux alcalis. Leur bonne résistance aux acides les fait rechercher pour la teinture des chaînes coton, destinées à la fabrication des tissus mixtes laine et coton, dont la partie laine doit être teinte après le tissage. Les colorants pour laine s'appliquant presque toujours en bain acide, il est essentiel que les chaînes coton aient été traitées avec des colorants stables à l'acide. Enfin, la solidité au lavage et au foulon rend tout particulièrement précieux pour les articles de bonneterie les colorants sulfurés.

Parmi les nouveautés présentées dans ce domaine intéressant, par la *Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis*, nous signalerons entre autres son *Noir autogène* qui présente cet avantage de ne pas nécessiter une fixation ou oxydation après teinture, car sa nuance se développe complètement dans le bain de teinture même. Il en résulte une économie très appréciable de produits chimiques et de main-d'œuvre relativement aux autres noirs similaires qui exigent un fixage après teinture. Le noir autogène est facilement soluble, en sorte que l'on évite dans son emploi l'addition du sulfure de sodium, généralement nécessaire.

Il suffit après teinture de passer les cotons teints, dans un bain de lavage, puis dans un bain de savon bouillant, pour donner au coton plus de souplesse et de brillant. Voici la formule recommandée par les fabricants pour la teinture de 100 kilogrammes de coton avec le noir autogène.

Comme pour les autres colorants sulfurés employés en nuances foncées, le bain doit être conservé; un même bain peut servir au moins six fois consécutivement, à moins que les impuretés du coton ne soient en trop grande abondance.

Le bain aura une composition peu différente des bains suivants :

Bain de début	Eau	1 500 litres
	Carbonate de soude	10 kilogr.
	Sel marin	150 »
	Noir	20 »
Bains successifs	Eau	1 500 litres
	Carbonate de soude	4 kilogr.
	Sel marin	25 »
	Noir	17 »

Entrer dans le bain à 50-60°, le coton préalablement débouilli, lisser de temps en temps, maintenir immergé si possible, chauffer jusqu'à l'ébullition, s'y maintenir pendant une demi-heure environ, tordre sur le bain pour éviter la perte de colorant, laver à grande eau, sécher et au besoin savonner.

La fixation est inutile; cependant, dans le cas particulier où le coton teint doit être tissé avec du blanc et quand le tissu obtenu doit être lessivé, il est bon de faire suivre la teinture d'un passage au sulfate de cuivre; la résistance en ce cas est complète.

Sous le nom de *Gris autogène*, la *Société anonyme de Saint-Denis* livre un produit destiné à l'obtention de nuances grises. On teint pour 100 kilogrammes dans un bain composé de :

Eau	1 500 à 2 000 litres
Carbonate de soude	10 kilogrammes
Sel marin	5 »
Gris	250 gr. à 1 500

suivant la nuance désirée.

On entre dans le bain tiède le coton préalablement débouilli, on porte au bouillon et on l'y maintient une demi-heure environ, on sort, on rince et on sèche.

Les diverses cartes d'échantillons des colorants sulfurés que nous avons signalés ci-dessus renferment toutes les indications nécessaires pour l'emploi de ces produits bien connus des teinturiers et dont la réputation est déjà faite.

La *Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits*, ci-devant *I. R. Geigy* à Bâle, qui produit aussi les matières colorantes au soufre, a présenté à sa clientèle quelques nouveaux colorants de cette série sous les dénominations de *Bruns Eclipse G*, *B, 3G* ; de *Bronze Eclipse* et d'*Olive Eclipse G*. Les *Bruns Eclipse G* et *B*, les premiers de la série, s'emploient directement sur coton et produisent des nuances vives, qui rappellent celles des colorants au tannin ; ils sont d'une bonne solubilité, solides au lavage et à la lumière. Cette solidité est augmentée par un passage aux sels métalliques. Pour la teinture, il est recommandé d'éviter l'emploi de vases en cuivre. On teint pendant une heure au bouillon en bain additionné de 40 grammes de sulfate de soude et de 2 grammes de sel de soude par litre, on lave et on sèche. Après teinture, on passe le coton pendant une demi-heure au bouillon dans un bain renfermant l'un des mélanges suivants :

3 $\frac{1}{2}$ % de bichromate
2 » d'acide acétique

1 $\frac{1}{2}$ % de bichromate
1 $\frac{1}{2}$ » de sulfate de cuivre
2 % d'acide acétique.

Le premier traitement est préférable si l'on recherche spécialement une nuance vive, le second sera employé de préférence si la résistance à la lumière est demandée.

Le *Brun Eclipse 3G* donne un brun jaunâtre vif, il se dissout facilement et égalise bien ; on l'emploie comme les précédents. Quant au *Bronze Eclipse* et à l'*Olive Eclipse G*, on les emploie pour les nuances claires en teignant 1 heure au bouillon en bain additionné de

1 gramme de sulfure de sodium }
5 » de sulfate de soude } par litre

et pour les nuances foncées avec

1 gramme de sulfure de sodium
10 » de sulfate de soude

Comme ces colorants montent déjà à froid sur la fibre, il convient, surtout pour les nuances claires, de ne pas entrer à une température trop élevée et de chauffer ensuite lentement au bouillon. On traite après teinture aux sels métalliques comme d'habitude. Le *Bronze Eclipse* est recommandé pour les nuances « kaki » ainsi que pour les nuances modes en mélange avec d'autres colorants soufrés. L'*Olive Eclipse G* est très solide au lavage, à la lumière et aux acides, il se dissout facilement et résiste au fer chaud. Pour obtenir une nuance foncée bien unie, les fabricants recommandent aussi d'ajouter 10 grammes de sulfate de soude par litre d'eau et d'entrer à 20-30°, puis de monter lentement jusqu'au bouillon que l'on maintiendra 1 heure ; il faut ensuite bien laver.

Les « *Farbenfabriken vormals Friedr.-Bayer und Co* » recommandent leurs diverses marques de couleurs d'alizarine (Rouge d'alizarine, Alizarine cyanine, Alizarine Bordeaux) pour la teinture du coton mordancé à l'alumine, piété et rougi. On teint en montant pendant 1 heure jusqu'à l'ébullition dans un bain additionné de 2 % de tannin, 1/2 % de craie, 10 % d'une solution de gomme à 10 %, on lave, on savonne pendant 10 minutes à 40°, on vaporise pendant 1 heure, puis on savonne de nouveau pendant 10 minutes à 30°, on lave et on sèche. La carte d'échantillons montre de fort jolies nuances obtenues par cette méthode.

Le *Brun Katiguène V extra* est destiné à compléter la série des bruns katiguènes ; jusqu'ici on ne pouvait obtenir des nuances brun rouge avec les couleurs katiguènes qu'indirectement, c'est-à-dire par mélange avec un rouge substantif ou basique ; c'est ce qui a engagé les fabricants à introduire une nouvelle marque de brun, qui remédie à cet inconvénient. La marque nouvelle est un brun cachou à reflet violet, d'une concentration double de celle du brun noir katiguène N ; en nuance foncée, elle fournit des tons semblables à ceux que l'on obtient par la combinaison habituelle du cachou et du campêche. Elle est, en teinture directe, très solide à la lumière, aux alcalis, au lavage ; un traitement au bichromate ou au sulfate de cuivre rend la nuance un peu plus jaunâtre mais n'influence pas sensiblement la solidité envers les divers agents, sauf celle envers les acides. On teint en bain additionné de sulfure de sodium, de sel de Glauber ou de sel marin et de carbonate de soude.

Le *Bleu au chrome Katiguène 2R* est destiné soit seul, soit en combinaison avec l'indigo katiguène B à l'obtention de nuances foncées. Il est très soluble et se recommande spécialement pour les teintures destinées à être traitées au bichromate de potasse et sulfate de cuivre. On teint comme de coutume en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel de Glauber, puis on passe après teinture pendant trois quarts d'heure dans un bain maintenu à l'ébullition, additionné de

3 % de bichromate de potasse
5 » de sulfate de cuivre
5 » d'acide acétique.

Le *Noir-Bleu phényle N* est un colorant acide pour laine, qui est particulièrement recommandé pour la teinture en pièces. On teint en présence de 20 % de sel de Glauber, 3 % d'acide acétique et 1 à 2 % d'acide sulfurique. La nuance que l'on obtient ainsi est très vive et se rapproche de celle du campêche ; elle est solide à la lumière, au foulon et aux alcalis. Le noir-bleu phényle peut être combiné avec le campêche.

Le *Rouge Benzo 10B* est un nouveau rouge de benzidine donnant en bain additionné de sel de Glauber et de carbonate de soude, un rouge à reflet bleuâtre et couvrant bien. Il se prête particulièrement à l'obtention des nuances Bordeaux, bon marché, d'une bonne résistance au frottement. Il donne sur mi-soie de jolis tons ; sur mi-laine il se fixe en nuance un peu plus jaune que sur le coton. Avec 1 % de colorant et en teignant en bain additionné de 20 % de sel de Glauber et de 1 % de carbonate de soude, on obtient déjà une bonne nuance fuchsine.

Le *Diazo-rubis B*, des « *Farbenfabriken vormals Friedr.-Bayer et Co* », est un nouveau colorant diazotable qui se prête bien à l'obtention de nuances « Bordeaux » solides au lavage ; la teinture directe donne une nuance orange sans intérêt, mais elle se transforme par diazotation et développement au moyen du développateur A, en une nuance rouge bleuâtre qui correspond dans ses propriétés de solidité à celle que l'on obtient avec la primuline diazotée. Le diazo-rubis B fournit sur mi-soie, après diazotation et développement, de bonnes nuances ; il teint le coton plus foncé que la soie mais en nuance à peu près égale. On teint sur bain additionné de sel de Glauber et de carbonate de soude ou de savon, puis on diazote et développe par la méthode connue.

Les *Bleus Indones 2R* et *2B* constituent deux nouvelles matières colorantes basiques, qui sont destinées à servir de succédanés à l'indigo pour l'obtention des nuances cuivrées. Les teintures obtenues avec ces colorants se distinguent par une excellente solidité à la lumière et une très bonne résistance au lavage ainsi qu'aux alcalis. On emploie ces matières colorantes sur coton mordancé au tannin et à l'émétique en bain additionné de 1 % d'alun.

La marque *2R* fournit en nuance foncée un bleu rougeâtre nourri, la marque *2B* un bleu foncé brillant et nourri.

Les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Bruning*, ont entrepris, il y a quelques mois, la fabrication de l'indigo synthétique et ont soumis à leur clientèle une très belle carte d'échantillons renfermant des nuances claires et foncées, sur différentes matières. L'indigo synthétique présente sur l'indigo naturel des avantages sérieux au point de vue de la pureté et de l'uniformité parfaite du produit, il se comporte en outre, par son mode d'application ainsi que par ses propriétés au point de vue de la solidité, exactement comme l'indigo naturel. La carte d'échantillons dont nous parlons, et que nous signalons tout particulièrement aux teinturiers que ce genre de teinture intéresse, est accompagnée d'une description détaillée du mode d'emploi sur les diverses marchandises et avec les diverses cuves (cuve au sulfate de fer, au bisulfite de zinc et à la soude, au zinc et à la chaux, à l'hydrosulfite). Une note fait ressortir les avantages de la solution d'indigo réduit I dans la cuve à l'hydrosulfite sur la cuve à fermentation ou les cuves à l'hydrosulfite jusqu'ici en usage. Nous ne pouvons qu'engager les teinturiers à se procurer ces cartes d'échantillons où ils trouveront les renseignements complets, dans le détail desquels nous ne pouvons pas entrer, sur l'emploi de ce très intéressant produit.

Le *Brun Thiogène R* des *Farbwerke Höchst* fournit sur coton des teintures qui se distinguent par une résistance très remarquable au lavage, à la lumière et à l'air, ainsi qu'au débouillissage, en présence de savon et de sel de soude ou d'acide. Il peut être employé dans plusieurs cas comme substitut du cachou. On peut nuancer les teintures avec des colorants basiques tels que les safranines, ou auramines, ainsi qu'avec les couleurs d'alizarine ; ces dernières fournissent des teintures très vives et très nourries. On teint avec le « Brun thiogène » à une température de 70 à 90° pendant 1 heure, dans des récipients en bois ou en fer, munis de serpentins de chauffage en fer ou en plomb, en bain additionné de sel de soude et d'une petite quantité de sel marin par litre. Après teinture, on rince à fond et on développe de préférence avec du sulfate de cuivre ou du bichromate en présence d'acide acétique.

Les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brünig* ont introduit, sous le nom de *Bleu d'alizarine foncé à l'acide SN*, un nouveau colorant d'alizarine qui par ses propriétés spéciales se rapproche beaucoup du Bleu d'alizarine à l'acide BB. Il possède un pouvoir d'unisson très remarquable et pénètre bien, en sorte qu'il s'approprie spécialement à la teinture sur pièces, étoffes de confection pour hommes, etc. On l'emploie en bain acide et on développe au fluorure de chrome. On peut aussi teindre avec ce bleu, en bain additionné d'acide acétique ou d'acide sulfurique, les tissus mordancés au chrome et émétique ou au chrome et acide lactique ; il fournit de cette manière un bleu un peu plus rougeâtre et s'applique ainsi fort bien en combinaison avec du bois de campêche.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Bleu pur immédiat	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	En pâte	Bleu	Verdit puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	Bleu vert
Bleu solide DC	»	Poudre noire	Violet bleu	Bleuit	Bleuit	Pas de changement	Bleu gris
Héliotrope diamine G	»	Poudre brune	Rouge brunâtre	Vire au violet puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu
D -	»	»	Rouge Violet	Se décolore légèrement puis précipite	Jaunit puis précipite	Pas de changement	Bleu
F	»	»	»	»	»	»	»
Jaune solide diamine FF	»	Poudre jaune orangé	Jaune	Précipite	Précipite	Pas de changement	Rouge brun
Lana fuchsine 6 B	»	Poudre brun rouge	Rouge fuchsine	»	Jaunit légèrement	Jaunit	Rouge fuchsine
Bronze Eclipse	Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant Jean Rod. Geigy	Poudre noire	Brun jaune	Précipite	Précipite	Précipite	Dégage H ² S
Brun Eclipse G	»	Poudre brun-noir	Brun-jaune	Précipite	Pas de changement	Pas de changement	Dégage H ² S brun
3 G	»	»	»	»	Pas de changement puis précipite légèrement	»	»
B	»	»	»	»	»	»	»
Olive éclipse G	»	Poudre noir-verdâtre	Brun-verdâtre	Précipite	Vert	Pas de changement	»
Bleu au chrome Katiguène 2 R	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Co	Poudre noire	Bleu	Rougit puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu violet
Indigo Katiguène R extra	»	»	»	Verdit légèrement	Violette légèrement	Pas de changement	Bleu violet
B extra	»	Poudre bronzée	Bleu gris	Précipite et décolore	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu violet
Noir Bleu Katiguène R	»	Poudre noire	Gris bleu	Précipite	»	»	Brun et bleu
Noir bleu phényle N	»	»	Violet bleu	Bleuit puis précipite	Bleuit légèrement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Gris bleu
Bleu indone 2 B	»	Poudre bronzée	Bleu légèrement violet	Précipite	Précipite	Pas de changement	Vert jaune
Bleu indone 2 R	»	»	Violet rouge	»	Bleuit puis précipite	Bleuit très légèrement	»
Orange benzo 10 B	»	Poudre rouge	Rouge violet	Violet	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu violet
Jaune Lumière solide 3 G	»	Jaune	Jaune	Pas de changement	Devient plus foncé	Devient légèrement plus foncé	Jaune orange

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900 (1)

Par MM. P. Gloess et R. Bernard

(Suite)

Exposition Nationale

XVI. — MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES (suite).

La *Société Anonyme de Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis* (105, Rue Lafayette, Paris) exposait des colorants azoïques, des colorants soufrés et des colorants du triphénylméthane, ainsi que des matières premières de leur fabrication.

Cette maison s'occupait à l'origine exclusivement de la fabrication et de la vente des matières colorantes végétales naturelles.

En 1860, M. Poirrier, son fondateur, joignit à cette industrie celle des matières colorantes artificielles. A cette époque, le seul représentant de cette classe de composés, connu à l'état libre, était la « Rosolane » ou « Mauvéine » obtenue par oxydation par le bichromate de potassium d'un mélange d'aniline et de toluidine ortho et para que l'on désignait alors sous le nom d'aniline. La préparation de ce composé donna l'idée à M. Poirrier de diriger ses recherches vers la préparation des autres dérivés de l'aniline et notamment de la diméthylaniline. En 1865, il prit un brevet pour la préparation et l'obtention industrielle en vase clos de ce composé. Cette prise de brevet a eu, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique, des conséquences extrêmement étendues. Elle permit la préparation industrielle de la diéthylaniline et de diverses autres amines substituées et elle rendit pratique la préparation du violet de Paris (découvert par Lauth en 1861), de la fuchsine (découverte par Verguin et Renard en 1859) et des bleus, violets et verts de rosaniline.

En 1873, M. Poirrier monta la fabrication du prototype des colorants sulfurés, le cachou de Laval découvert par MM. Croissant et Bretonnière. En 1875, il monta la fabrication des premiers représentants de la série azoïque découverts par M. Roussin en 1875. En 1877, il joignit à ces fabrications celles des orangés (I, II et IV) et de la rocelline. En 1883, il prit un brevet n° 152374 pour la préparation du jaune C (jaune métanil bromé), obtenu par MM. Roussin et Rosenstiehl, et un brevet n° 157755 pour l'obtention des jaunes carboxylés (azoïques dérivés de l'acide métamidobenzoïque) dus à la même collaboration. En 1887, il prit un brevet (n° 184549) pour la préparation du rouge de Saint-Denis dû à MM. Rosenstiehl et Nœlting; en 1889, les brevets : « n° 195605 pour la préparation des nigrisines (Ehrmann) et n° 196793 pour la préparation du noir phénylène amidoazoïque complexe (Rosenstiehl); en 1890, le brevet n° 203527 pour la préparation des indulines bleues solubles, du D^e Chapuis; et en 1891 le brevet n° 211710 pour la préparation des roses de benzoyl par benzylation des benzidines et diazotation ultérieure (Chapuis). Ce dernier brevet a été pris au nom de la Société Anonyme des Produits chimiques et Matières colorantes de Saint-Denis et non à celui de M. Poirrier seul. Il en a été de même pour les brevets pris ultérieurement par la maison Poirrier et ci-dessous mentionnés.

Brevet n° 227296 (pris en 1893) pour un procédé de préparation de l'acide anthracène mono-sulfoné dû à M. Chapuis.

D.R.P n° 73961 pris en 1894 au même sujet.

Brevet Vidal (Brevet français n° 231188) pour la préparation des matières colorantes sulfurées, dérivées de l'hydroquinone.

Brevet Vidal (Brevet français n° 236405) pour la préparation industrielle de matières colorantes sulfurées, substantives, dérivées du paramidophénol et de la paraphénylènediamine (noir Vidal et noir Saint-Denis).

Brevet français n° 239714 pour la préparation des thiocatéchines substantives pour coton.

Brevets français additionnels n° 236405, 239714 et 244585, pris en 1895, pour la solubilisation des colorants des brevets correspondants de 1894.

Brevet français n° 239100 pour un procédé de fabrication de colorants nitrosés donnant avec les sels métalliques des laques de nuances variées et solides, analogues aux laques d'alizarine (naphthine S).

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1901, p. 5; février 1901, p. 65; mai 1901, p. 289; juin 1901, p. 353; septembre 1901, p. 544.; novembre 1901, p. 673.

Brevets français n^{os} 258254 et 258288 pris en 1896 pour la transformation des colorants nitrozoïques pour laine, non substantifs, en colorants substantifs, de la série du Rouge de Saint-Denis par condensation en solution alcaline.

Brevet français n^o 268172 pour la préparation de leucobases sulfonées dérivées du triphénylméthane (pris en 1896).

Pli cacheté déposé à la Société Industrielle de Rouen, en 1897, et traitant des relations existantes entre la position d'un groupement sulfonique en ortho par rapport au carbone central des colorants du triphénylméthane et la résistance aux alcalis de ces colorants.

Brevet français n^o 268686 pour la production de colorants par action de bisulfite de soude et de la formaldéhyde sur des colorants basiques ayant un ou plusieurs AzH² libres (Brevet Prudhomme pris en 1897).

Brevet français n^o 292400 de 1899 pour la production de matières colorantes sulfurées et utilisation du chlorure de soufre comme agent de sulfuration.

Brevets français n^{os} 287518 et 286003 pris en 1899, pour la production de colorants sulfurés, dérivés de substances aromatiques complexes à deux noyaux (indamines, indophénols, etc., etc.). La Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis possède actuellement quatre usines occupant une superficie de 100000 mètres carrés.

La première de ces usines dirigée par M. le Dr Bloch s'occupe spécialement de la préparation à l'état de pureté des matières premières fondamentales de l'industrie des colorants (benzine, toluène, nitrobenzine, aniline, etc.). Elle est située à Saint-Denis.

La deuxième, située également à Saint-Denis, est placée sous la direction de M. Lantz. Elle prépare les matières premières de nature minérale, utilisées dans la teinture et dans les autres usines de la Société (HCl, H₂SO₄, Na₂SO₄, Al²(SO₄)³, ZnSO₄, etc., etc.).

La troisième usine située, à Bessèges, recueille les carbures des fours à coke et expédie la plupart de ses produits en partie déjà rectifiés et purifiés aux usines de Saint Denis.

Enfin, la quatrième usine, située à Saint-Denis, a pour objectif principal la production des matières colorantes.

Elle comprend sept services distincts :

Le premier de ces services s'occupe de la préparation des matières spéciales complexes telles que :

la p-phénylène diamine, le paramidophénol, l'azoxybenzène, l'azobenzène, l'hydrazobenzène, la benzidine, la tolidine, la métaphénylènediamine, la nitroorthotoluidine, le paranitrotoluène orthosulfonique, le naphthionique Piria 1,4, le naphthionique 1,7, le Dahl III dérivés de l' α -naphtylamine, l' α -sulfo α -naphtol, le monosulfoanthracène, la méthyl et l'éthylbenzylaniline, la diméthyl et la diéthylaniline, la phénylaniline ou diphenylamine, les phénylnaphtylamines et le chlorure de benzyle, etc., etc.

Le deuxième de ces services s'occupe de la préparation des colorants azoïques simples, substantifs ou non.

Voici la liste de ces composés :

a) *Azoïques basiques.*

Vésuvine, Chrysoïdines, Brun JEE, Brun A, Bleu Madras (Safranine diazotée et copulée au β -naphtol.

b) *Azoïques acides.*

Jaunes (C, M, MG), Orangés (I, II, III, IV, L, 2R, MG), Citronine AAE. Chrysoïne, Roccelline, Rouge d'Alger, Ponceaux (J, N₂R, RB), Ponceau Soie, Ponceau special, Ponceau BEE Coccéines (B et 7B), Coccéine orange, Cérasine, Grenat, Noir phénylène, Noir Soudan.

c) *Azoïques substantifs.*

Jaunes directs J et R, Jaune coton brillant, Rouge Congo C, Rouge Coton BP, Rouge Saint-Denis, Brun SDP, Brun SDM.

Le troisième de ces services s'occupe de la fabrication des colorants du triphénylméthane et de leurs dérivés sulfonés :

Violet (C, 90, 35ON), Violet hexaéthylé, Violet acide; Fuchsine A, Fuchsine AS; Bleus à l'alcool BV, BTB et BR, Bleu RV, Bleu BBS, Bleu 4B, Bleu coton CBBB (ou trisulfophénylrosaniline). Bleu VS (naphtyltétraméthyltriphénylcarbinol). Bleu marine S solide aux alcalis, Vert brillant, Vert sulfo BB, Vert sulfo J, Vert méthyl, Fluorescéine, Eosines, Erythrosine, Rose Bengale, etc., etc.

Le quatrième service s'occupe de la fabrication des oxazimes (Bleu Meldola et Bleu Meldola MRBBB), des safranines, des indulines (indulines BE et BBB et Rouge d'induline), des nigrosines (CBR CNBI et CNN), du Noir à l'alcool, des cinéréines, des nigrisines (JB et R), des phosphines, de la naphline S et de l'oxynaphline, des Noirs gras pour encres d'imprimerie, cirages et en-

caustiques, des thiazines (Bleu méthylène cristallisé et Bleu méthylène zincique) et de certains colorants sulfurés de constitution inconnue (cachou de Laval, cachou S, Noir Vidal S, Noir Saint-Denis, Thiocatéchine I, II, III, IV et S).

Le cinquième service s'occupe de la fabrication des colorants naturels (indigo, orseille, cochenille, etc.) et de certains produits pharmaceutiques (phénédine Poirrier, analgésine, β -naphтол, benzonaphтол, acétanilide, saccharine).

Le sixième service comprend les laboratoires de teinture et, enfin, le septième service s'occupe spécialement des recherches.

L'ensemble de ces services est placé sous la direction de M. le Dr Chapuis, agrégé des facultés de médecine, assisté de M. Ehrmann.

Les quatre usines de la Société de matières colorantes de Saint-Denis sont placées d'autre part sous la haute direction d'un conseil d'administration dont deux membres, MM. Poirrier et Dalsace, sont délégués et s'occupent de la direction générale de l'administration supérieure de la Société.

Ces messieurs se sont toujours efforcés d'améliorer le plus possible le bien-être matériel des différents membres de leur personnel et tout particulièrement de leur personnel ouvrier. Ils ont fait installer notamment des baignoires dans la majorité de leurs ateliers ; ils soignent les ouvriers malades aux frais de la société et leur accordent la moitié de leur salaire pendant toute la durée de leur maladie ; ils font participer leurs ouvriers et employés aux bénéfices annuels de la Société.

La Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis a obtenu de nombreuses récompenses aux Expositions et notamment : deux médailles d'or, Paris, 1867, et Barcelone 1888, un grand prix, Paris, 1878, deux grandes médailles (Londres, 1862, et Philadelphie, 1876), une médaille de premier ordre de mérite (Melbourne, 1880), deux diplômes d'honneur (Vienne, 1873, et Amsterdam, 1883). Elle était hors concours aux Expositions de Paris, 1889, Paris, 1900, et de Chicago, 1893.

La Société chimique des Usines du Rhône (8, quai de Retz, Lyon, Rhône) exposait des matières colorantes et des matières premières de leur fabrication. Elle était hors concours.

Cette société, constituée en juillet 1895, au capital de trois millions de francs prenait la suite de la maison Gilliard, P. Mounet et Cartier qui s'était occupée pendant une longue période d'années de la fabrication et de la vente des matières colorantes organiques. Par suite du développement continu de son importance, son capital a été successivement élevé jusqu'à six millions de francs, chiffre actuel. Ses diverses fabrications sont réparties dans deux usines lui appartenant en propre situées l'une à Saint-Fons, l'autre à La Plaine et dans deux usines succursales plus ou moins indépendantes situées l'une à New-York et l'autre à Pruszkow (Russie).

La superficie totale des deux usines de Saint-Fons et de La Plaine est d'environ 60 000 mètres carrés dont plus de 20 000 sont couverts de bâtiments. Dix chaudières d'une surface de chauffe totale de 1 200 mètres carrés fournissent la vapeur nécessaire aux diverses fabrications. La force motrice, électrique en majeure partie, correspond à plus de 1 200 chevaux et est fournie à l'usine de Saint-Fons par la Société des Forces motrices du Rhône de Jonage et à celle de La Plaine par les forces motrices de la ville de Genève. La quantité de matières première, consommées annuellement par ces deux usines est de 1 400 000 de kilogrammes de charbon, de 5 000 000 de kilogrammes de glace, de 2 500 000 kilogrammes d'acide sulfurique à 60°, de 2 000 000 de kilogrammes de sels de soude, de 1 600 000 kilogrammes de produits de la distillation de la houille et du bois et de 800 000 kilogrammes de sel marin (pour ne citer que les plus importantes d'entre elles).

La direction technique de l'usine de Saint-Fons est assurée par MM. Peurussel, directeur technique, Koetschet, sous-directeur technique et directeur scientifique et Grillet, ingénieur en chef ; celle de l'usine de la Plaine par M. Uhlemann. La direction générale de la Société est assurée, d'autre part, par MM. G. Pertsch, directeur général. J. M. Cartier et A. Gilliard, administrateurs délégués et A. Boesiger, P. Cartier et D. Rodolphe Pfister, fondés de pouvoir.

Voici la liste des colorants et des matières premières fabriqués par la Société :

1^o Matières premières

Nom du produit	Formule	Observations
Diméthylaniline	$C^6H^5 - Az(CH^3)^2$	La fabrication de ces deux produits exige des autoclaves résistant à des pressions de 35 à 40 atmosphères. Ils servent à la préparation des violets et des verts.
Diéthylaniline	$C^6H^5 - Az(C^2H^5)^2$	
Résorcine	$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH (1) \\ \diagdown OH (3) \end{matrix}$	Ce produit est préparé par le procédé trouvé par la maison P. Mounet et Cie en 1876. Il sert à la préparation des colorants de la série des phthaléines.

Nom du produit	Formule	Observations
Acide phthalique	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{COOH (1)} \\ \text{COOH (2)} \end{cases}$	Ce produit sert à la préparation des phtaléines et des acides chlorophthaliques.
Benzaldéhyde	$\text{C}^6\text{H}^5\text{CHO}$	Ce produit dont le procédé de préparation a été breveté par la Société (Brevet français n° 276258) sert à la fabrication des verts (vert éthyle et vert diamant).

2° Matières colorantes

1° Colorants azoïques

Nom du produit	Préparation	Formule	Observations
Jaune indien JJ	Diazosulfanilique + Diphénylamine nitrée	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2 \end{cases}$	Ces produits ont été mis sur le marché par la maison P. Mounet et Cie en 1881. Ils possèdent la propriété de ne point virer et peuvent être employés comme substituts du bois jaune et du curcuma.
Jaune indien J	Diazosulfanilique + Diphénylamine dinitrée	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{AzO}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{cases} \end{cases}$	
Jaune indien R	Diazosulfanilique + Diphénylamine trinitrée	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^2 \begin{cases} \text{AzO}^2 \\ \text{AzO}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{cases} \end{cases}$	
Lyons black	Amidoparadiazobenzol disulfonique + α -naphtylamine	$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^{10}\text{H}^6\text{AzH}^2\alpha \end{cases}$	La priorité de fabrication de ce produit a été assurée à la Société par un dépôt effectué à la Chambre des Prudhommes de Lyon le 1 ^{er} février 1887.
Brun Bismarck	2 mol. métaphénylène diamine + 1 mol. métaphénylène diamine diazotée	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{Az}^2 - \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)^2 \\ \text{Az}^2 - \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)^2 \end{cases} + 4\text{HCl}$	
Chrysoïne	Diazosulfanilique + Résorcine	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SO}^3\text{Na (4)} \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \end{cases} \end{cases}$ (1)	Ce produit est utilisé dans la teinture de la laine et de la soie.

2° Colorants de la série du di- et du triphénylméthane

Nom du produit	Nom scientifique	Formule	Observations
Violet 3B	Chlorhydrate de pentaméthylrosaniline	$\text{C} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases} \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases} \\ \text{C}^6\text{H}^4 = \text{Az} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{HCl} \end{cases} \end{cases}$	S'obtient par oxydation. Donne un rendement au plus inférieur de 2 à 3 % à celui indiqué par la théorie.
Violet 6B cristallisé	Chlorhydrate d'hexaméthylrosaniline	$\text{C} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} = (\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} = (\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4 = \text{Az} \begin{cases} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{Cl} \end{cases} \end{cases}$	Violet très bleu qui s'obtient par un procédé basé sur la production de la formaldéhyde et protégé par un dépôt fait à la Chambre des Prudhommes en novembre 1881 par P. Mounet et Cie.

Nom du produit	Nom scientifique	Formule	Observations
Violet 7B	Constitution mal déterminée	Constitution mal déterminée	Ce violet est avantageux par son bas prix.
Violet RR ou violet Hofmann	Chlorhydrate de monoéthylrosaniline	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{array} \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4 = \text{Az} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{HCl} \end{array} \end{array}$	La teinte violette obtenue avec ce produit surpasse de beaucoup en éclat celle obtenue avec un mélange de fuchsine et de violet 3B.
Vert diamant	Oxalate de tétraméthyl di paramido-phényl carbinol	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}^2\text{C}^2\text{O}^4 \\ \text{CH}^3 \end{array} \\ \text{C}^6\text{H}^4 = \text{Az} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \\ \text{COO} \\ \text{COO} \\ \text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4 = \text{Az} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \\ \text{C}^6\text{H}^5 - \text{AzH}^2\text{C}^2\text{O}^4 \\ \text{CH}^3 \end{array} \end{array}$	Ce produit préparé à un état de pureté parfaite est absolument exempt de fer ou de toute autre matière minérale et se dissout en totalité.
Vert éthyle extra ou Vert étincelle	Sulfate de tétra-éthyl di-paramido-triphénylcarbinol.	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \\ \text{HSO}^4 \end{array}$	Le vert étincelle est obtenu par recristallisation du vert éthyle. Il est comme le vert éthyle absolument exempt de fer.
Vert solide B	Sel ferrique du vert diamant		S'obtient par combinaison du chlorure ferrique avec la base du vert diamant.
Vert de tolylaldéhyde			S'obtient par oxydation du paraxylol par le procédé protégé par le brevet français n° 279258 et condensation de ce produit avec la diméthylaniline.
Bleu de rosaniline (mono, di et trisulfoconjugués).	Triphénylrosaniline mono di et trisulfoconjuguée	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \\ \text{OH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \\ \text{mono di ou trisulfoconjuguée} \end{array}$	

3° Phtaléines

Nom du Produit	Nom scientifique	Formule	Observations
Pyrosine J ou Erythrosine J	Diiodofluorescéine	$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^2\text{I} - \text{ONa} \\ \text{C}^6\text{H}^2\text{I} = \text{O} \end{array} \end{array}$	Ces colorants sont fabriqués depuis 1875 par la maison
Pyrosine R ou Erythrosine R	Tétraiodofluorescéine	$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^2 - \text{ONa} \\ \text{C}^6\text{H}^2 = \text{O} \end{array} \end{array}$	

Nom du produit	Nom scientifique	Formule	Observations
Rose bengale	Tétraiododichlorofluorescéine	$\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2 \begin{cases} \text{COONa} \\ \text{C}^6\text{HI}^2 - \text{ONa} \\ \text{C}^6\text{HI}^2 = \text{O} \end{cases}$	
Phloxine	Tétrabromodichlorofluorescéine	$\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2 \begin{cases} \text{COONa} \\ \text{C}^6\text{HBr}^2 - \text{ONa} \\ \text{C}^6\text{HBr}^2 = \text{O} \end{cases}$	
Cyanosine	Ether monométhylque de la tétrabromodichlorofluorescéine,	$\text{C}^6\text{H}^2 - \text{Cl}^2 \begin{cases} \text{COOCH}^3 \\ \text{C}^6\text{HBr}^2 - \text{ONa} \\ \text{C}^6\text{HBr}^2 = \text{O} \end{cases}$	Ces colorants sont fabriqués depuis 1875 par la maison
Chrysoline	Sel sodique de la benzylfluorescéine	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{COONa} \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{ONa} \end{cases} \\ \text{C}^6\text{H}^4 = \text{O} \end{cases}$	
Cyclamine	Tétraiododichlorofluorescéine thionée	$\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2 \begin{cases} \text{COONa} \\ \text{C}^6\text{HI}^2 - \text{ONa} \\ \text{C}^6\text{HI}^2 = \text{S} \end{cases}$	
Anisoline	Ether éthylique du produit de condensation du diéthylmétaamidophénol avec l'anhydride phtalique.	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{COOC}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{Az} \begin{cases} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{cases} \\ \text{O} \end{cases} \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{Az} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{cases} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{cases} \end{cases}$	Ce produit mis dans le commerce en 1891 est le premier exemple connu de rhodamine alkylée en dehors des groupements amidés.

4° Couleurs phénoliques

Ces couleurs employées pour l'obtention d'impression sur tissus présentant une grande solidité sont constituées par des dissolutions dans les crésols ou le phénol brut de colorants insolubles à l'eau. Leur emploi en impression fait l'objet du brevet français n° 265607.

5° Indigos synthétiques

L'indigo synthétique S. C. U. R. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{AzH} \end{cases} \text{C} = \text{C} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{AzH} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^4$ est obtenu par condensation de l'orthonitrobenzaldéhyde avec l'acétone en présence de la soude (1). Les indigos méthylés correspondants $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{AzH} \end{cases} \text{C} = \text{C} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{AzH} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^3$ sont obtenus par condensation de l'a-

cétone avec l'orthonitrotolualdéhyde en présence de la soude.

Les toluyldaldéhydes nitrés nécessaires à cette réaction sont obtenues par nitration des aldéhydes correspondantes formées par oxydation directe du métaxylène.

L'orthonitrobensaldéhyde par contre s'obtient par oxydation directe de l'orthonitrotoluol.

Les méthylindigos donnent des sulfoconjugués teignant la soie en un bleu dont la nuance ne paraît pas influencée par la lumière artificielle.

6° Carminaphte

Ce produit qui est l'isopurpurate de potasse est utilisé en tissage pour la coloration des fils de laine d'une torsion donnée. Il leur communique une teinte rouge disparaissant totalement au lavage qui permet de les distinguer d'avec d'autres fils d'une torsion différente.

La Société des Produits chimiques Fréd. Baeyer et Cie (Flers, par Croix, Nord) n'exposait pas personnellement, mais sa maison mère d'Elberfeld exposait dans l'Exposition collective de l'indus-

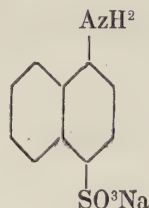
(1) Synthèse découverte en 1883 par Von Bæyer.

trie chimique allemande de nombreuses matières colorantes, parmi lesquelles on remarquait des colorants du triphénylméthane (Violet à l'acide 4B, 6B et 10B, Bleu à l'acide solide B, Bleus pour laine N et R, Bleus Turquoise G et BB, Vert à l'acide 6B, Vert solide, Vert lumière); des colorants dérivés du diphénylnaphtylméthane (Bleu Victoria nouveau B; Bleus carmin nouveaux B, 4B, GA); des colorants dérivés de la safranine (Rouges rhoduline G et B, Rouge rhoduline brillant B, Violet rhoduline); des colorants dérivés de l'anthraquinone (Alizarines saphirol B et SE, Alizarines Cyanines brillantes G et 3G); des colorants dérivés de la dioxyanthraquinone 1-8 (Chrysazine, Anthraruline, acide dinitro chrysazine disulfonique, acide dinitroanthraruline disulfonique); des colorants dérivés de l'alizarine (Noir bleu d'alizarine, Alizarines cyanines 2R, 3R, G extra, 2G, MRB, NS, MRS, Verts d'alizarine cyanine E et G extra, Alizarines viridine FF et DG, Alizarines héliotrope R et BB, Noir d'alizarine cyanine G, Noir d'alizarine solide T); des colorants aziniques (Bleu Fram B et G, Bleu lazuline R, Bleu solide nouveau F); des colorants dérivés de la tétraoxyanthraquinone (alizarine bordeaux); de l'hexaoxyanthraquinone (alizarines cyanines R et MRR); des oxazines (Bleu céleste); des thiazines (Bleus d'alizarine brillants G, R et SD) des colorants soufrés (Brun jaune catigène 2G, Brun noir catigène, Noir catigène T) et des colorants azoïques (Orangé Crocéine, Crocéine 3BX, Ecarlates Crocéine 3B, 7B et 10B, Bordeaux BX, G et extra, Rouge pour drap 3G extra, Azogrenadines L et S, fuchsine à l'acide solide B, azofuchsines G et B, S et 6B, Violet solide rougeâtre et bleuâtre, Azoviolet à l'acide 4R, Azobleus à l'acide 4B et 6B, sulfone azurine D, sulfones cyanines G, 3R, GR extra et 5R extra, Bleus sulfone à l'acide B et R, Bleu noir Victoria, Bleu noir Victoria nouveau, Noir jais, Noir phénol SS, Noir sulfone R, Noirs Victoria B, G et 5G, Noir naphthaline à l'acide 4B, Chrysamine G et R, Jaune Thiazol R et G, Benzoorange R, Benzopurpurines B, 4B, 6B et 10B, Deltapurpurines 5B et 7B, Rosazurines G et B, Géranines G et BB, Géranines brillantes B et 3B, Benzobruns B, BR, R extra et GG, Brun chloramine G, benzobruns au chrome B, G, 5GR, Brun solide direct B, Brun Pluton R, benzoverts G, brillant B, foncé B et 2G, Benzoolive, Héliotrope 2B, Violet Trona R, Violet chloramine R, Azo-violet, Benzoviolet R, Benzoazurines G et 3G, Azobleu, Benzobleus 2B, 3B, BX, Ciel, Ciel 4B, Brillant 6B, Indigo, Azurine brillante B et 5G, Benzocyanines R, B et 3B, Benzobleus noirs G, 5G, R, Benzobleu-noir au chrome B, Benzo-gris solide, Benzo-noir solide, Benzo-noir au chrome N, Noir Bleu direct B et 2B, Noir noir direct E extra, R, G, RW extra, Noir Pluton G, B, R, BS extra, Diazobrun G, Diazobleus R et 3R, Diazobleus indigo B et M, Diazobleu foncé 3B, Rouge 3R, Noir, Diazo noirs R, 3B, BHN, brillant R brillant B, Bruns benzonitrol G, 2R, 4R, Noir benzonitrol BT, azovert, jaune au chrome G et R, Flavine diamant, jaune d'alizarine 3G, Rouge au chrome R, Brun diamant, Brun d'anthracène à l'acide R, Vert diamant, Noir diamant F, FR, NR).

La Société française de Couleurs d'Aniline (Pantin, Seine) expose des couleurs d'aniline et des produits chimiques. Cette maison a été fondée en 1879 par M. Edmond Ruch, sous la raison sociale « Emond Ruch et Cie ». Elle a été transformée quelques années après en société anonyme par actions au capital de 800 000 francs, sous la raison sociale actuelle. L'usine qu'elle exploite à Pantin, 49, rue Hoche, constamment agrandie depuis sa fondation occupe actuellement une superficie de 12 500 mètres carrés de terrain, alors qu'en 1879 elle n'en occupait que 1 065. L'importance de sa production a subi un accroissement correspondant, et s'est élevée de 5 125 kilogrammes à 104 500 kilogrammes en 1899. Ses installations mécaniques comprennent : une chaudière à vapeur de Naeyer et Cie de 160 mètres carrés de surface de chauffe, une chaudière à vapeur de Galloway et Cie de 60 mètres carrés de surface de chauffe, une machine à vapeur à condensation de 80 chevaux, système Pignet et Cie, une machine à vapeur sans condensation de 12 chevaux, système Aubert, un compresseur d'air, une dynamo de 65 ampères pour l'éclairage électrique, une machine à glace Fixary, 12 filtres presse et monte jus, un ventilateur à hélice, sept séchoirs à vapeur, 18 broyeurs et des fours et des autoclaves pour les acides de naphtylamine. Ses laboratoires sont au nombre de sept dont deux pour la fabrication, un pour les recherches, trois pour la teinture et un pour l'impression. Son personnel se compose de M. Edmond Ruch (Fondateur de l'usine) directeur, d'un sous-directeur, de 7 chimistes, de 10 employés, de 25 agents et représentants et de 80 ouvriers. Sa fabrication comprend des matières colorantes organiques et des matières premières de leur fabrication. Voici la liste de ces produits.

1^o Matières premières

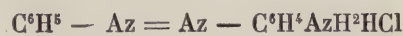
Naphtionate de soude.



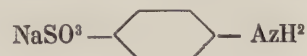
Sel de Brönnner (ou β -naphtylamine-6-sulfonate de soude.



Chlorhydrate d'amido azobenzol



Sulfanilate de soude



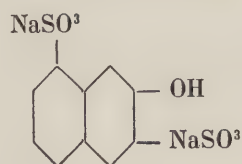
Acide amido R (acide 2-naphtylamine-3,6-disulfo-conjugué).



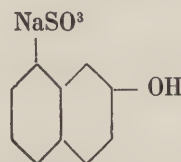
Sel R (2-naphtol-3,6-disulfonate de soude).



Sel G (2-naphtol-3,8-disulfonate de soude).



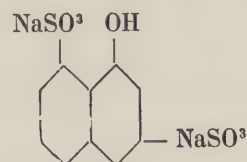
Sel de Crocéine (2-naphtol-8-sulfonate de soude).



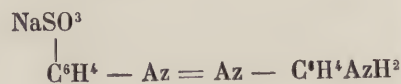
Sel de Schæffer (2-naphtol-6-sulfonate de soude).



1-Naphtol-3,8-disulfonate de soude.



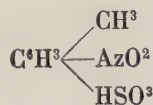
Amidoazobenzolmonosulfonate de soude.



Sel de Neville et Winther (naphtol-4-sulfonate de soude).

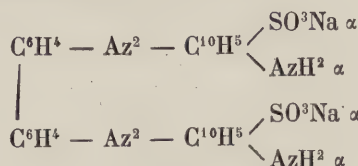


Acide paranitrotoluène sulfonique.

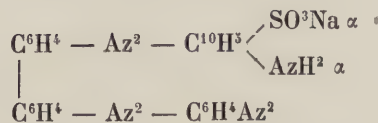


2° Couleurs directes pour coton

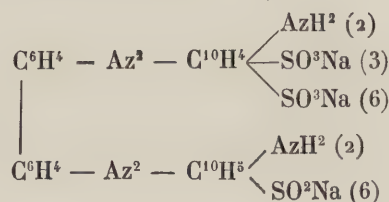
Rouge Congo (sel de soude de l'acide disazo-bi-1-naphtylamine-4-sulfonique).



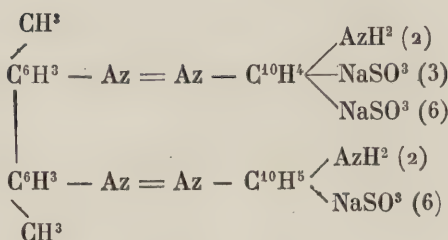
Rouge Congo G (Sel de soude de l'acide benzidine disazo-1-naphtylamine-4-sulfonique-aniline).



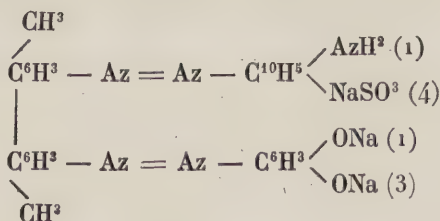
Rouge Congo brillant G (sel de soude de l'acide benzidine disazo-2-naphtylamine-3,6-disulfonique-2-naphtylamine-6-sulfonique).



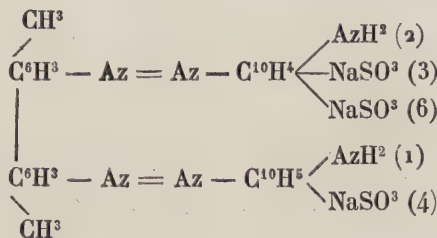
Rouge Congo brillant R (sel de soude de l'acide tolidine disazo-2-naphtylamine-3,6-disulfonique-2-naphtylamine-6-sulfonique).



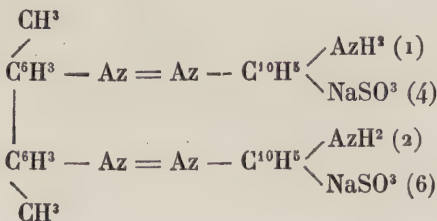
Rouge Congo 4 R (sel de soude de l'acide tolidine disazo-1-naphtylamine-4-sulfonique-résorcine).



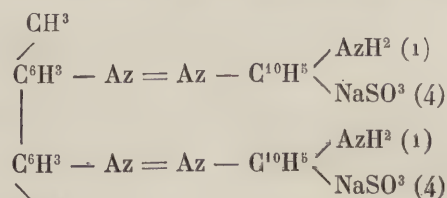
Purpurine brillante R (sel de soude de l'acide tolidine disazo-2-naphtylamine 3,6-disulfonique-1-naphtylamine-4-sulfonique).



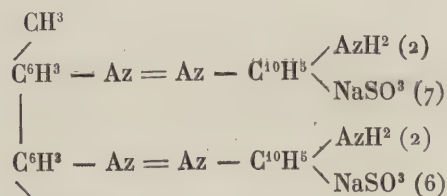
Purpurine brillante 4B (sel de soude de l'acide tolidine disazo-1-naphtylamine-4-sulfonique-2-naphtylamine-6-sulfonique).



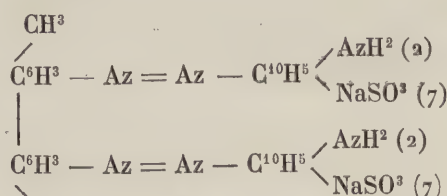
Benzopurpurine 4B (sel de soude de l'acide tolidine disazo bi-naphtylamine-4-sulfonique).



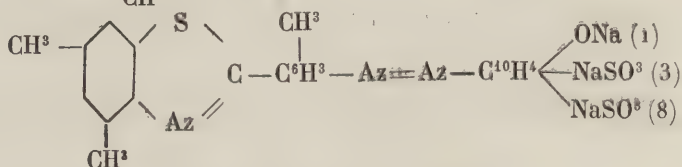
Rouge Diamine B (sel de soude de l'acide tolidine disazo-2-naphtylamine-7-sulfonique-2-naphtylamine-6-sulfonique).



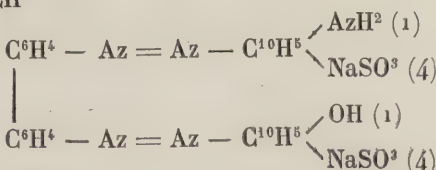
Rouge Diamine 3B (sel de soude de l'acide tolidine disazo bi-2-naphtylamine-7-sulfonique).



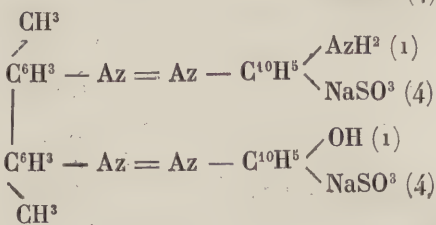
Erica B (sel de soude de l'acide déhydrométaxylidine azo-1-naphtol-3,8-disulfonique).



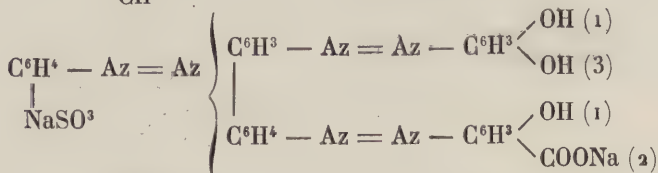
Brun Corinthe G (sel de soude de l'acide benzidine disazo-1-naphtylamine-4-sulfonique-1-naphtol-4-sulfonique).



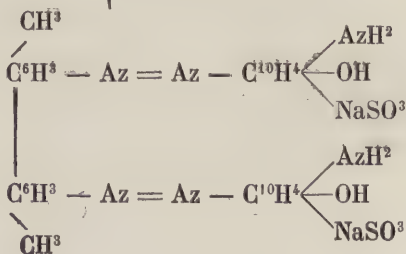
Brun Corinthe B (sel de soude de l'acide tolidine disazo-1-naphtylamine-4-sulfonique-1-naphtol-4-sulfonique).



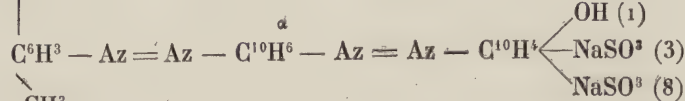
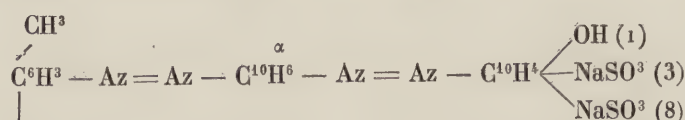
Brun Congo G (Sel de soude de l'acide sulfanilique azo benzidine disazo acide salicylique résorcine).



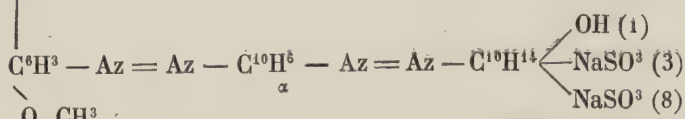
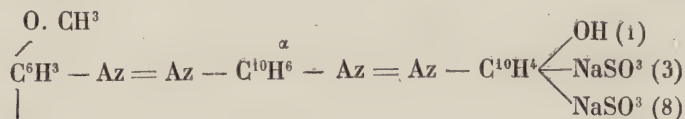
Bleu Chicago R (sel de soude de l'acide tolidine disazo bi-amidonaphtol sulfonique).



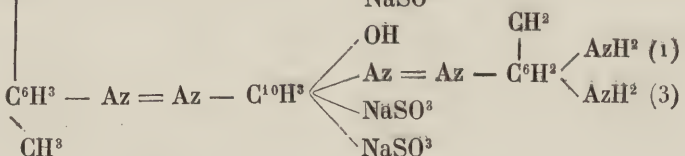
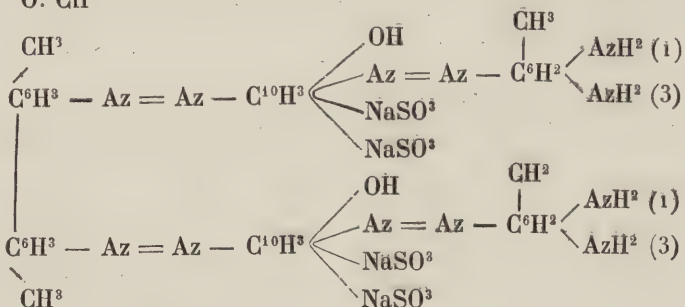
Bleu solide Congo R (sel de soude de l'acide tolidine disazo- α -naphtylamine azo bi-1-naphtol-3,8-disulfonique).



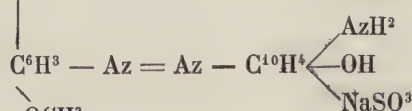
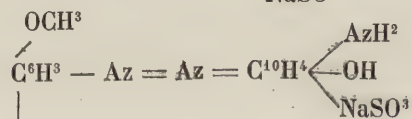
Bleu solide Congo B (sel de soude de l'acide dianisidine disazo- α -naphtylamine azo bi-1-naphtol-3,8-disulfonique).



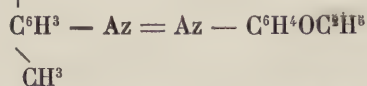
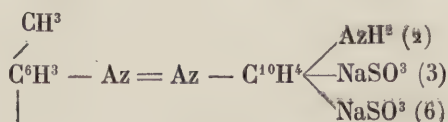
Noir de Colombie R (sel de l'acide tolidine disazo amido-naphtol disulfonique azo bi metatolulène diamine).



Bleu Chicago B (sel de soude de l'acide dianisidine disazo bi amidonaphtol sulfonique).



Congo Orange R (sel de soude de l'acide tolidine disazo- α -naphtylamine-3,6-sulfonique phénétol).



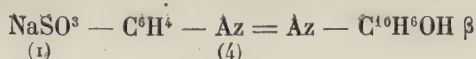
Cureuphénine (Produit dérivé de l'acide paranitrotoluène sulfonique et de l'acide dihydro-thiotoluidine sulfonique).

Chlorophénines G et R (Produits de réduction de la cureuphénine).

Noir de Pantin $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^{11}\text{Az}^{12}\text{S}^3\text{Na}^3$.

3° Couleurs azoïques pour laine soie et coton

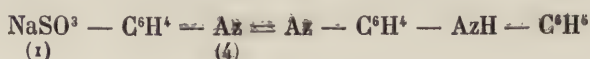
Mandarine (sel de l'acide sulfanilique azo β -naphtol).



(1)

(4)

Orangé IV (sel de soude de l'acide sulfanilique azo diphenylamine).



(1)

(4)

Jaune de métanile (sel de soude de l'acide métanilique azo diphénylamine).

Jaune de Siam (sel de soude de l'acide sulfanilique azo résorcine).

Orangé Crocéine (sel de soude de l'acide aniline azo-2-naphtol-6-sulfonique).

Orangé L (sel de soude de l'acide xylydine azo-2-naphtol-6-sulfonique).

Ponceau 2 R (sel de soude de l'acide xylydine azo-2-naphtol-3,6-disulfonique).

Ponceau extra (sel de soude de l'acide naphthionique azo-2-naphtol-6,8-disulfonique).

Ecarlate de crocéine 3B (sel de soude de l'acide amidoazobenzène monosulfonique azo-2-naphtol-8-sulfonique).

Ecarlate de crocéine 7B (sel de soude de l'acide amidoazotoluène azo-2-naphtol-8-sulfonique).

Ecarlate de crocéine 12B (sel de soude de l'acide amidoazoxylène monosulfonique azo-2-naphtol-8-sulfonique).

Ponceau 4 R (sel de soude de l'acide amidoazobenzène disulfonique azo β -naphtol).

Roccelline (sel de soude de l'acide naphthionique azo β -naphtol).

Camélia (sel de soude de l'acide naphthionique azo-2-naphtol-3,6-disulfonique).

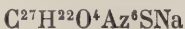
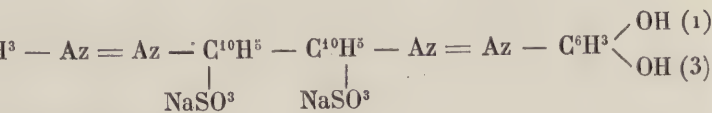
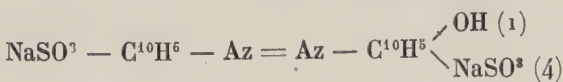
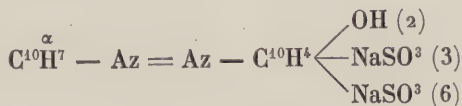
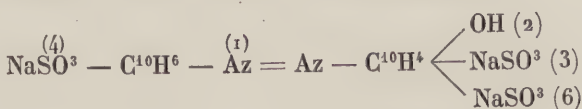
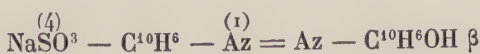
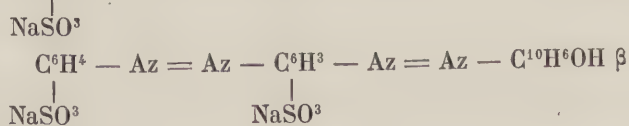
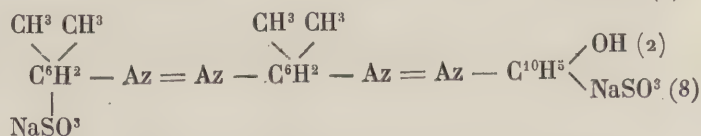
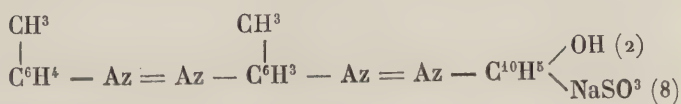
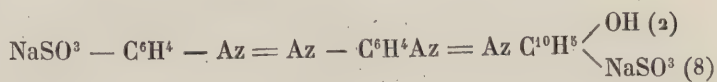
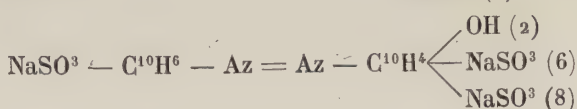
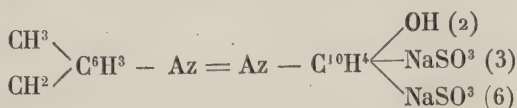
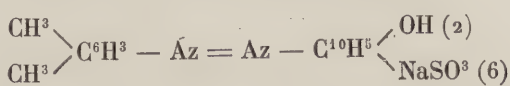
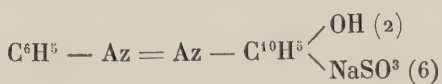
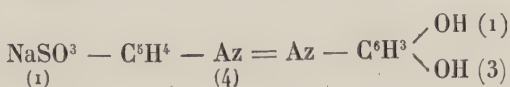
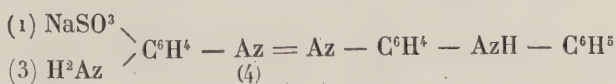
Bordeaux B (sel de soude de l'acide- α -naphtylamine azo-2-naphtol-3,6-disulfonique).

Carmoisine (sel de soude de l'acide naphthionique azo-1-naphtol-4-sulfonique).

Brun solide (sel de soude de l'acide binaphthionique disazo résorcine).

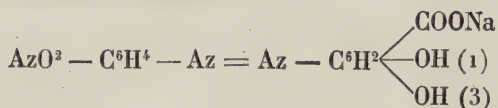
Noir pour laine B.

Noir pour laine 2 B.

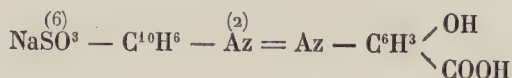


4° Couleurs azoïques au chrome

Jaune Résorcylique (sel de soude de l'acide métanitriline azo-β-résorcylique).



Jaune au chrome V (sel de soude de l'acide-2-naptylamine-6-sulfonique azo acide salicylique):

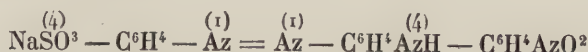


Brun au chrome I (nitroso-β-naphtol).



5° Couleurs diverses

Jaune solide (sel de soude de l'Orange IV nitré)

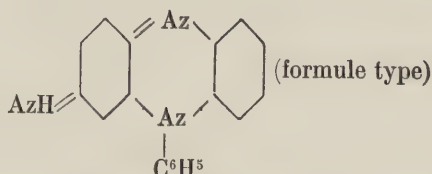


Jaune de quinoléine à l'alcool (Chinophthalone sulfonée).



Fuchsine acide (mélange des sels de soude de l'acide pararosaniline et rosaniline trisulfonique,

Indulines à l'alcool (Produits obtenus par chauffage de l'amidoazobenzène avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline).



Indulines à l'eau (Produits obtenus par sulfonation des indulines à l'alcool).

6° Corps diazoïques stables

α-Diazonaphtaline stable
p-Diazonaphtaline stable
Tétrazodiphényl stable
Tétrazoditolyl stable
Tétrazodiamitol stable.

7° Couleurs pour impression sur tissus de coton

P. 2. Bleu de Tonkin 5 B } Ces couleurs servent à l'impression de l'indienne et se fixent à l'acétate de chrome. Elles s'emploient également en impression sur tissus de jute et filés de coton et se distinguent par leur grande solidité aux lessives bouillantes.
P. 5. Bleu de Tonkin 2 R }
P. 7. Bleu de Chine 2 R }
P. 20. Brun de Danton 4 R }

P. 16. Laque rouge solide J } Ce sont des laques en pâtes spécialement préparées pour l'impression des tissus de coton, soit à l'albumine, soit à la caséine. Elles servent également aux effets d'enlevages et réserves multicolores.
P. 21. Jaune de chrome en pâte insulfurable }

P. 13. Laque de noir d'aniline vapeur } Cette laque s'imprime à l'albumine de sang ou à la caséine et sert à l'impression des doublures et des tissus dits envers noirs. Elle est absolument inverdissable.

Rouge azoïque breveté } Ces produits s'impriment sur tissus préparé au β-naphtol. Ce sont des diazoïques rendus stables par des procédés spéciaux et permettant ainsi leur emploi sans glace ni aucune opération préliminaires. Ils donnent des nuances très solides à tous les réactifs.
483. Grenat azoïque breveté }
485. Puce azoïque breveté }

8° Couleurs grasses

Noir-noir stéarate Noir-noir oléate	Ces produits solubles dans toutes les graisses et leurs dissolvants (huile, stéarine, naphthaline, essences, chloroforme, sont employés dans la fabrication des cirages pour chaussures, pour harnais pour la coloration des huiles. Ils sont absolument insolubles à l'eau et fournissent à doses très faibles des noirs très intenses.
Rouges, Orangés, Jaunes, Verts, Bleus et Violets pour graisses	Ces couleurs sont également solubles dans toutes les graisses, les huiles et leurs dissolvants. Elles sont employées dans les fabrications les plus diverses (verniss, encres lithographiques, crayons de couleur, bougies colorées). Leur absolue insolubilité à l'eau permet leur emploi pour la coloration en nuances vives de toutes les espèces de savons.
Jaune B	Ce produit soluble dans tous les corps gras est le seul qui imite parfaitement la coloration des cires jaunes. Il est de ce fait employé sur une grande échelle pour la coloration en jaune cire de toutes les cires tirées de l'ozokérite (cérésines, cire minérale, etc.). Il est également employé pour la coloration de certaines huiles comestibles, et se distingue par ses qualités inoffensives.

L'excellente qualité de ces divers produits a valu à la « Société française de Couleurs d'Aniline » trois médailles d'argent (Expositions de Paris, 1889 ; de Bruxelles, 1897 et de Paris, 1900), et deux médailles d'or (Expositions de Lyon, 1894 et de Rouen, 1896).

L'Usine de Saint-Fons de l'Actiengesellschaft. f. Anilin Fabrication de Berlin, Directeur Dr Schultess, rue de l'Industrie, à St-Fons, n'exposait pas personnellement ; mais sa maison mère faisait partie de l'Exposition collective de l'industrie chimique allemande avec de nombreuses matières colorantes. Voici la liste des colorants que cette maison livre actuellement au commerce :

1° Couleurs acides.

Ponceaux brevétés 4R, 3R, 2R, RG Ecarlate G	Colorants naphtolazoïques employés pour la laine, la soie, le cuir et la fabrication des laques, très solubles dans l'eau, solides aux alcalis, à la lumière et aux acides, très solides au soufre, moyennement solides au lavage, égalisant très bien.
Ponceaux S et 2S	Ponceaux bleuâtres, surtout appréciés dans la teinture du fez, assez solides à la lumière, moyennement solides au lavage, aux alcalis et au soufre, égalisant très bien.
Ponceaux 10RB, 8RB, 6RB, 5RB, 4RB..., 2GB, BO extra.... BOG	Ponceaux donnant sur coton des nuances plus vives et plus solides aux acides que les couleurs substantives. La teinture du cuir, la coloration des papiers et la fabrication des laques les utilisent également. Leur solidité aux alcalis est bonne. Les teintures sur coton ne sont pas solides au lavage.
Ponceau 3RB (Ecarlate de Biebrich)	Colorant obtenu en copulant du diazoïque, de l'amidoazobenzol disulfonique avec le β-naphtol. Il peut être employé sur coton, laine, soie, jute et mi-laine. La solidité aux alcalis, aux acides et au soufre est bonne. Les teintures sur coton sont peu solides au lavage.
Ecarlate pour jute	Ce colorant, spécialement employé pour la teinture du jute, est très solide à la lumière, aux alcalis et aux acides.
Coccine, Coccine nouvelle Ecarlate Victoria Ponceau cristallisé	Ces colorants sont très employés pour laine et soie. Leur solidité à la lumière est très bonne, elle est bonne aux alcalis et aux acides et faible au soufre. Leur solidité au lavage est moyenne.
Azo coccine 2R	Ce colorant est employé pour la teinture de la soie en raison de sa résistance à l'eau, sa solidité aux acides est bonne, sa solidité aux alcalis est moyenne.
Ecarlate brillant double Ecarlate brillant	Ces colorants sont surtout intéressants pour la teinture de la laine et de la soie. Leur solidité aux acides, aux alcalis et au soufre est bonne. Ils sont moyennement solides au lavage.
Rouge solide extra Rouge solide A et AB	Ces colorants d'une bonne solidité sont surtout employés pour la soie et la laine. Les marques A et AB conviennent aussi pour le cuir.

Bordeaux B, R et S	Ces colorants sont surtout employés pour laine et soie. Leur solidité au lavage est faible, leur solidité aux alcalis, aux acides et à la lumière est bonne.
Bordeaux de Guinée B	
Bordeaux SF	Ce colorant unit plus facilement que le bordeaux S. Il est d'une solidité égale à celle de ce colorant.
Bordeaux brillant S	Ce colorant, d'une nuance très vive, est excellent pour la combinaison des tons. Sa solidité est la même que celle du bordeaux SF.
Azorubis	Ce produit est très apprécié pour la teinture de la laine et de la soie. Il est moyennement solide au lavage, solide aux alcalis, aux acides et à la lumière.
Eosamine B	Ce colorant, en raison de sa grande résistance aux divers agents, remplace avantageusement les éosines.
Rouge de Guinée 4R	Ces colorants appartiennent aux colorants dits « d'unisson ». Teints sur des cuves de cuivre, leur nuance perd un peu de leur vivacité. Leur solidité aux acides, aux alcalis, au soufre et à la lumière est bonne. Leur solidité au lavage est faible.
Carmin de Guinée B	
Azocardinal	Bon produit « d'unisson » d'une bonne solidité pour la teinture de la laine.
Azoorseille	Bon produit d'unisson pour laine, d'une bonne solidité aux acides, aux alcalis, à la lumière et au soufre, peu solide au lavage. L'apprêt et le séchage n'altèrent pas sa nuance, ce qui est un avantage sur l'extrait d'orseille.
Substitut d'orseille V	Produit employé sur laine et sur soie, passablement solide aux alcalis, faiblement solide au lavage et au soufre, solide à la lumière et aux acides, unissant très bien.
Fuchsine acide grenat S	Colorant d'unisson d'une nuance vive, très employé sur laine et soie. Il est peu solide aux alcalis, au soufre, à la lumière et au lavage et solide aux acides.
Eosine	Phtaléines donnant de magnifiques nuances et très employées dans l'industrie textile, la mégisserie et la papeterie. Elles sont peu solides à la lumière, aux acides et au lavage, solides aux alcalis et au soufre. Leurs teintures sur laine égalisent très bien.
Erythrosine	
Phoxine	
Rose bengale	
Rhodamines BM, GM, 6GM et SM	Phtaléines très employées en raison de leur nuance dont aucun colorant autre ne peut donner la pureté et la vivacité. Elles sont moyennement solides à la lumière et au lavage et solides aux autres agents. La marque SM est surtout employée sur coton.
Rouge Emin	Ce colorant est employé dans la teinture de la laine pour la production de rouges solides au foulon. Sa solidité aux acides, aux alcalis et au soufre est bonne.
Rouge pour drap	Ce colorant est très employé dans la teinture du drap sur mordant de chrome et dans la teinture de la soie. Sa solidité est bonne.
Bleu à l'eau 6B, 4BA, 2BN, BNVV, R, RC, 2R, AD, ADR, 4RW, 5RW, L	Ces colorants, bien que peu solides, sont fort appréciés pour la teinture de la laine, de la soie, du coton, du cuir, du papier et pour la préparation des laques. On les estime surtout en raison de la vivacité de leur nuance. Leur solidité aux acides est bonne.
Bleu méthyle	
Bleu de Bavière	
Bleu de Chine	
Bleu Lumière pour soie	Ce colorant est d'une solidité comparable à celle des bleus à l'eau. Sa couleur ne varie pas à la lumière artificielle. Il est fort apprécié pour la teinture de la soie.
Bleu alcalin	Ce produit est employé d'une façon générale pour la teinture des textiles et pour la préparation de laques imitant l'outremer. Sa solidité est assez bonne.
Bleu solide pour laine	Ce colorant est employé surtout pour imiter l'indigo. Sa solidité au lavage est médiocre.
Bleu solide pour soie	Ce colorant est utilisé principalement pour le nuancement.
Bleu de Chypre R	Ce nouveau colorant pour laine se recommande pour la vivacité et la solidité des tons qu'il fournit.
Bleu carmin d'indigo	Ce colorant est employé comme substitut du carmin d'indigo. Sa solidité à la lumière est assez bonne, sa solidité au lavage et aux alcalis est faible.
Bleu pour laine R, 2B (Bleu Tsarine)	Ces colorants donnent sur laine et mi-laine des bleus vifs, solides au lavage, aux alcalis, aux acides et au soufre, mais peu solides à la lumière.
Violet acide	Produit employé par l'industrie textile en général. Sa solidité est médiocre.
Violet de Guinée 4B	Ce produit, qui est le sel de soude de l'acide sulfonique du diméthyl-diéthyl-dibenzyl-triamidotriphénylcarbinol, est très apprécié pour la teinture de la laine, de la soie

	et des tissus mi-laine. Il résiste au lavage, au foulon et aux alcalis. Il a été préparé pour la première fois par Zierold et Herzberg, en 1895.
Jaune de Quinoléine	Ce produit est une quinophthalone sulfonique découverte par Jacobsen en 1882. Quoique peu solide au lavage, il est très employé pour la teinture de la soie en raison de sa nuance jaune verdâtre extraordinairement vive et pure.
Jaune acide GG Jaune acide OO Jaune acide D	Ces produits sont, en raison de leur solidité, très appréciés pour la teinture de la soie. Ce colorant, qui compte parmi les meilleurs colorants d'unisson, donne un jaune rougeâtre d'un ton très plein et est très employé pour les nuances combinées. Sa solidité est médiocre.
Jaune métanile	Ce colorant est principalement employé pour la coloration du papier. Sa solidité au lavage est moyenne. Il est solide aux alcalis et à la lumière, peu solide aux acides et au soufre. Il unit bien.
Jaune de résorcine	Ce colorant est très employé pour la teinture de la laine et de la soie en raison de sa solidité aux acides et de sa bonne solubilité.
Jaune azo acide Curcumméine	Ces colorants, d'une bonne solidité au lavage, sont très appréciés dans la teinture de la laine et de la soie, en raison de la pureté des jaunes qu'ils fournissent. Ils sont très employés dans la teinture des tissus mi-laine. Ils se fixent sur laine en bain neutre, mais peuvent également être teints dans un bain de démontage de bichromate de potasse et d'acide.
Jaune de naphтол	Malgré son peu de solidité au lavage, ce colorant nitré est employé dans la teinture de la laine, de la soie et du papier, et dans la préparation de laques imitant le jaune de cadmium.
Jaune Martius Acide picrique Uranine	Ce colorant, d'une faible solidité, n'est plus que très peu employé actuellement. Ce colorant, fort employé autrefois dans la teinture de la soie, est actuellement avantageusement remplacé par le jaune de quinoléine. Malgré son peu de solidité, ce colorant est utilisé pour nuancer l'éosine et pour produire sur soie des tons jaunes fluorescents.
Jaune solide au chrome G, 2G et R	Ces colorants sont, en raison de leur grande solidité, très employés comme colorants sur mordants, seuls ou combinés à d'autres couleurs au chrome. La marque G, découverte par Noëlting et Herzberg en 1895, est le sel de soude d'un acide aminotriazine sulfonique, azo-acide salycilique.
Ponceaux 4GB, 4GBR	Ces colorants, quoique peu solides au lavage, sont très employés dans l'industrie textile et la papeterie, en raison de la vivacité de leurs nuances et de leur excellente solidité à l'air.
Mandarine (Orangé II)	Ce produit est l'orangé le plus employé dans la teinture de la laine. Il est très employé également dans la teinture des mi-laines, de la soie, du papier et du cuir et dans la préparation des laques. Sa solidité au lavage et au soufre est faible. Sa solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis est bonne.
Orangés G, R	Excellents produits d'unisson pour laine. Peu solides au lavage. Solides aux autres agents.
Vert de Guinée	Ce produit, découvert par Zierold en 1883, est le sel de soude de l'acide disulfonique du diéthylidibenzylidiaminotriphénylcarbinol; quoique peu solide, il est particulièrement apprécié en raison de son excellent pouvoir égalisant pour la teinture de la soie, de la laine et des tissus mi-laine.
Vert de Chypre B	Ce nouveau colorant pour laine se recommande par la vivacité et la solidité à la lumière des teintes qu'il fournit.
Brun de résorcine Brun acide Brun solide Nigrosine Gris d'argent Gris d'aniline	Ces colorants, d'une solidité moyenne, sont employés en combinaison avec d'autres couleurs acides et pour la teinture du cuir. Ces colorants, d'une bonne solidité, sont employés sur laine et sur soie, ainsi que pour la préparation des laques et des encres.
Noir pour laine 6B, 4B, 4BF, B, 6BM, 4BM, GR Noir foncé pour laine 2B, 3B	Ces colorants, d'une bonne solidité, sont fort appréciés et très fréquemment utilisés dans la teinture de la laine et de la soie. Dans la teinture des mi-laines, ils présentent l'avantage de ne pas teinter le coton. Les marques 6B et 4B, ont été découvertes par Möller et Oelschlägel, en 1895; les marques 2B et 3B par les mêmes, en 1897. Ce sont des disazoïques contenant l'acide aminonaphtolsulfonique S.
Noir pour laine GR	Ce colorant, dont la solidité est égale à celle des colorants précédents, donne sur soie des noirs intenses et est principalement employé pour l'impression sur laine et soie.

Noir pour laine 474	Ce colorant, d'une bonne solidité, fournit un noir violacé qu'on nuance avec du jaune et du vert lorsqu'on veut obtenir un noir noir. Combiné avec le bleu pour laine 2B, il fournit un bleu marine solide au foulon. Il convient très bien pour l'impression sur laine (vigoureux). Il a été préparé pour la première fois par Schad, en 1885, qui l'a obtenu en combinant l'acide amidoazobenzène disulfonique diazoté avec la p-tolyl- β -naphtylamine.
Noir solide au chrome	Ce colorant est remarquablement solide à la lumière, au foulon, aux alcalis, aux acides et au soufre. Il unit très bien.
Nérol B, 2B, 4B, 2BG, 4BG	Ces produits fournissent sur laine de belles nuances noires, très solides au lavage. Ce sont d'excellents substituts du campêche qui s'emploient en teinture et en impression. Leur découverte est due à Herzberg.

2° Couleurs basiques

Rubis (Fuchsine) Camélia Cerise Cardinal Amaranthe Rouge cuir de Russie Safranine	Ces colorants, d'une solidité moyenne, sont très employés dans toutes les branches de l'industrie textile. Ils sont appréciés également pour la préparation des laques, la coloration du papier et la teinture du lin, du cuir, du jute, etc. Leur solidité est moyenne.
Ecarlate pour coton	Ce colorant, d'une solidité moyenne, est employé comme rouge solide sur coton seul ou associé à l'auramine et à l'écarlate. Il est fort apprécié pour la teinture de la soie.
Bleu méthylène Bleu de toluidine	Excellent ponceau pour coton solide au lavage, employé en teinture et en impression.
Bleu Victoria	Ce colorant est d'un emploi classique dans la teinture du coton et dans l'impression. Il est fort apprécié en raison de sa solidité à la lumière et au chlore, de son assez bonne résistance au lavage et de la pureté de sa nuance. Il est très employé également pour la coloration du papier et du cuir et la préparation de laques solides à la chaux.
Bleu solide pour coton	Ce colorant donne des teintures très solides sur laine et peu solides sur coton. Les nuances obtenues sont très pures et remarquablement belles.
Bleu indol R	Ce colorant, d'une solidité moyenne au lavage, est très employé pour la teinture des rideaux, des fibres pour tapis et du cuir. Sa solidité à la lumière est très bonne.
Bleu benzyle	Ce produit est apprécié comme substitut de l'indigo en raison de sa solidité au lavage et à la lumière.
Bleu diphenè B et R	Ce colorant, d'une assez bonne solidité, est employé d'une façon restreinte par l'industrie textile pour la production de nuances allant du bleu verdâtre au bleu rougeâtre.
Bleu diphène B et R	Ces colorants, découverts par Herzberg et Heimann en 1899, appartiennent à la série du naphthophénazonium. Ils sont employés dans l'impression sur coton et fournissent des teintes vives et solides.
Violet méthyle (Rubis violet)	Ce colorant, d'une solidité faible à la lumière et au chlore, et assez bonne aux autres agents, est très employé pour l'industrie textile, la papeterie, la mégisserie, etc.
Phosphine Jaune de Philadelphie	Ces colorants sont employés dans l'industrie textile pour la teinture en nuances crème et pour l'impression du coton. Ils sont surtout appréciés par la mégisserie.
Chrysoïdine	Ce colorant, d'une faible solidité, est très employé pour le nuancage d'autres colorants. Il est apprécié également pour la teinture du jute, du cuir et des fourrures.
Auramine	Jaune verdâtre, d'une nuance pure, employé principalement pour coton, jute, etc. On s'en sert pour nuancer la safranine, le rubis, etc., et sur laine comme jaune résistant au soufrage. Il est apprécié également pour la coloration du papier, la fabrication des laques et la teinture du cuir.
Brun Bismarck	Ce colorant, d'une faible solidité, est très employé pour le nuancage d'autres colorants. Il est apprécié également pour la teinture du jute, du cuir et des fourrures.
Brun de Berlin Brun mode Nacarat I-III	Produit tout à fait classique, employé surtout pour la teinture du coton et du jute. Il sert également à la teinture du papier et du cuir et au remontage du cachou. Ses teintures sur coton sont peu solides au lavage et aux alcalis, et moyennement solides au chlore et à la lumière.
Brun de Berlin Brun mode Nacarat I-III	Ces colorants, quoique peu solides, sont employés pour la teinture du coton et du cuir.
Brun de Philadelphie	Ce colorant est particulièrement employé pour la teinture du cuir.

Vert malachite	Ces colorants sont d'un emploi tout à fait classique dans la teinture des textiles, la teinture du cuir, la coloration du papier et la préparation des laques solides à la chaux. Le vert malachite est dû à Döbner qui l'a obtenu en 1878 par action de la diméthylaniline sur le trichlorure de benzyle.
Vert éthyle	
Vert feuille	
Vert olive	
Noir pour jute	Ces colorants sont employés dans la teinture du jute, de la paille, etc., et pour la coloration du papier. Sur jute, ils sont plus avantageux que le noir au campêche.
Noir mousse	
Noir pour paille	

3° Couleurs substantives pour coton

Congo 371, G, GR, 4R	Le congo, qui est le plus ancien des colorants substantifs, est toujours un facteur important dans la teinture du coton. Sa solidité est faible. Il a été découvert en 1884 par Böttiger.
Congo brillant R, G	Ces colorants sont très employés comme substitut du congo en raison de leur solidité qui est relativement bonne pour des colorants substantifs. Ils sont appréciés également pour la teinture de la laine et des tissus mi-laine et mi-soie. Sur laine, leurs teintures résistent au soufrage. La marque R ne s'altère pas en magasin. La découverte de ces composés est due à Pfaff et à Krügener.
Benzopurpurine B, 4B, 6B, 10B	De ces quatre marques, la marque 4B est la plus importante. Elle est très appréciée pour l'imitation du rouge turc et la teinture sur mi-laine et mi-soie.
Purpurine brillante R, 10B	Ces colorants conviennent très bien pour la teinture sur appareils, en raison de leur solubilité et de leur unisson. Elles ne s'altèrent pas en magasin. La marque R a été découverte par Pfaff et Borgmann en 1888. Elle peut teindre à froid.
Rouge diamine B, 3B	Ces colorants se distinguent par une solidité aux acides relativement bonne. Ils sont employés sur laine en raison de leur bonne résistance au foulon et au soufrage.
Deltapurpurine G, 5B, 7B	
Acétopurpurine 8B	Ce colorant donne un beau rouge relativement solide sur coton.
Ecarlate solide Columbia 4B	Ce colorant est intéressant pour la teinture de la laine, du coton et des tissus mi-laine et mi-soie. Il tire plus difficilement que les rouges substantifs connus et exige une plus grande addition de sels. Sa solidité est relativement bonne.
Rosazurine G, B	Ces colorants, d'une solidité moyenne, donnent des tons rose foncé et rouge vifs.
Congo Corinthe G et B	Ces colorants, découverts par Pfaff en 1886, sont employés pour l'obtention des tons bordeaux et pour le nuancage.
Congo rubis	Ce colorant, moyennement solide, permet l'obtention de bordeaux purs. Il peut être teint à froid.
Pourpre de Hesse	Colorant permettant l'obtention de rouges bleuâtres peu solides au lavage.
Pourpre brillant de Hesse	
Erica B	Rose substantif, montant à froid sur coton et particulièrement intéressant en raison de sa pureté de ton et de sa solidité relativement très bonne à la lumière, au chlore et aux acides. Sa découverte est due à Schultz qui l'a obtenu pour la première fois en 1888.
Rouge saumon	Ce colorant, de nuance rouge jaunâtre, convient très bien pour mi-soie. Sa solidité est relativement bonne.
Bleu Chicago B, 4B, 6B, R, RW, 2R, 4R	Ces colorants, dont la découverte est due à Möller, sont d'une bonne solidité et d'un bon rendement. La marque 6B monte à froid sur coton et fournit un bleu verdâtre très pur, devenant plus vert et moins vif par traitement par le sulfate de cuivre. Les marques 4B et B donnent des tons bien couverts devenant plus verdâtres sous l'influence du sulfate de cuivre. La marque RW fournit un bleu moyen très pur. Les marques 2R et 4R fournissent sur coton des bleus rougeâtres d'un bon rendement. Ces divers colorants sont en général employés pour coton, mais ils conviennent également pour laine, soie, mi-laine et mi-soie.
Bleu Erié Bx	Ce colorant, découvert par Kirchhoff en 1899, trouve son application dans la teinture de la laine et de la soie. Les teintures qu'il fournit peuvent être traitées ou non par le sulfate de cuivre qui rend leur nuance plus verdâtre. Elles sont en général d'une bonne solidité.
Bleu Columbia G et R	Ces colorants, découverts par Möller en 1894, fournissent sur coton un bleu vif, très apprécié pour sa résistance aux alcalis et au fer chaud. Ils peuvent teindre à froid.
Benzoazurine R, G, 3G	Ces colorants sont très employés malgré leur faible solidité aux alcalis et au fer chaud. Traités par les solutions cuivriques, les nuances qu'ils fournissent deviennent plus vertes et moins vives.

Azurine brillante 5 G, B	La marque 5G donne sur soie des teintures très solides à l'eau.
Azoblu	Malgré son peu de solidité, ce colorant est employé pour la production sur coton de tons allant du bleu au violet.
Bleu Congo 2B	Ces colorants sont employés aussi bien en teintures directes que sur sulfate de cuivre. Le traitement au sulfate de cuivre rend les nuances très solides à la lumière et au lavage.
Bleu solide Congo B, R, HW Bleu solide Columbia 2G	Ces colorants se distinguent surtout par leur solidité relativement bonne à la lumière et au lavage et sont très employés comme fond sous l'indigo ainsi que comme substitut d'indigo sur coton et sur lin. On les emploie également sur mi-laine et mi-soie. La découverte des marques B et R est due à Schultz.
Sulfone azurine	Ce colorant convient surtout pour la teinture sur laine et sur mi-laine. Ses teintures sur laine sont solides au foulon.
Bleu Zambèze BX et RX	Ce colorant est surtout intéressant comme colorant diazotable. Passées en bain de β -naphtol ou d'amidonaphtol, les fibres de coton imprégnées du diazoïque du bleu zambèze se colorent en bleu marine. Les teintures sur fibres ainsi réalisées sont solides au lavage. Ces colorants ont été découverts par Seidler en 1895.
Bleu indigo Zambèze R	Ce colorant diazoté, puis traité au β -naphtol, fournit un bleu marine vif et solide. La découverte de ce colorant est due à Geldermann.
Azo violet	Ce colorant, moyennement solide, est employé en teinture directe sur coton et pour le nuancage.
Héliotrope 2B	Ce colorant, qui est susceptible de teindre le coton à froid, est utilisé pour la production de nuances héliotrope et de tons mode sur coton et sur mi-soie. La solidité des teintures ainsi obtenues est faible.
Benzo violet R	Ce colorant est utilisé comme substitut de l'azoviolet.
Violet Columbia R	Ce colorant fournit sur coton mi-laine et mi-soie des tons mode intéressants.
Chrysamine G et R	Ces colorants sont les plus anciens des jaunes substantifs pour coton. Ils sont universellement appréciés par la solidité à la lumière et la pureté et l'intensité des nuances qu'ils fournissent.
Chrysophénine G	Ce colorant est très employé par les teinturiers en mi-laine et en mi-soie qui l'apprécient en raison de la pureté de sa nuance, de son bon unisson et de la résistance à la lumière et au chlore des teintes qu'il fournit. Il peut être teint à froid.
Jaune Columbia	Ce produit est, parmi les jaunes substantifs, le plus solide à la lumière et au chlore. Il est très intéressant pour la mi-laine et la mi-soie.
Curcumine S	Ce colorant, qui peut être appliqué à froid sur coton, fournit un jaune solide à la lumière et au lavage. Il présente de l'intérêt pour la teinture des mi-laines et des mi-soies et la coloration du papier.
Jaune Thiazol	Ce colorant, d'une assez bonne solidité, est apprécié pour la pureté du jaune verdâtre qu'il fournit sur coton et sur mi-soie.
Jaune Mikado Jaune d'or Mikado	Bons produits pour mi-laine et mi-soie.
Orangé Congo G, R	Ces colorants se distinguent par leur vivacité et leur résistance au chlore. Ils sont très appréciés pour la teinture de la laine.
Orangé TA	Ce produit est spécialement utilisé dans le nuancage des teintures sur mi-laine.
Orangé brillant G	Orangé moyen d'un bon rendement, fort apprécié pour les tissus mixtes. Ses teintures sur laine sont solides au foulon et à la lumière. Il peut se teindre à froid.
Orangé Toluy- lène G	Orangé jaunâtre très nourri, très estimé pour les tons « crème » et chamois, fréquemment employé pour le placage avantageux pour mi-soie.
Jaune direct L	Colorant pour coton très résistant au chlore et à la lumière. Il est également intéressant sur laine, mi-laine et mi-soie.
Orangé Columbia R	Ce colorant couvre fort bien et donne une nuance intermédiaire entre celle de l'orange Congo et du brun Congo. Quoique moins solide que ces derniers, son emploi est souvent avantageux.
Orangé Mikado	Produit solide donnant des nuances plus claires que celles fournies par les produits précédents, mais ne couvrant pas aussi bien.
Brun Congo G, R	L'emploi de ces colorants est devenu classique dans la teinture de la laine et du coton. La grande résistance à la lumière des teintures traitées au sulfate de cuivre rend ces produits très avantageux pour les nuances claires et pour les couleurs

	mode. Ils sont également très intéressants pour mi-laine. La marque G a été découverte par Strasburger en 1888.
Brun Cachou	Ce produit, en raison de sa bonne résistance aux acides, est souvent employé comme substitut du cachou.
Brun pour laine	Ce colorant teint la laine et la mi-laine en bain neutre.
Brun Columbia R	Brun pour coton d'une assez bonne solidité au lavage et doué d'un bon pouvoir égalisant. Diazoté et copulé avec la métatoluylènediamine, il fournit un excellent brun foncé résistant au lavage. La découverte de ce colorant est due à Kirchhoff.
Brun Zambèze G et 2G	Ces colorants, découverts par Prinz et Herzberg en 1894, sont employés principalement en teintures diazotées. Plongées dans la métatoluylènediamine, les fibres de coton imprégnées de ce colorant et diazotés prennent une nuance brun jaunâtre solide au lavage et aux acides.
Brun Chromanile 2G et R	Ces colorants ont été découverts par Kirchhoff en 1896. Traités au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse, ces produits fournissent des nuances très solides, allant du brun jaunâtre au brun rougeâtre. En nuancant avec l'orange toluyène G ou le noir zambèze F, on peut produire en teintures solides à la lumière et au lavage toute la gamme des bruns, depuis le brun jaunâtre intense, jusqu'au brun rougeâtre le plus prononcé. En raison de sa grande solubilité, le brun chromanile se prête fort bien à la teinture des bobines.
Vert Columbia	Ce vert, découvert en 1893 par Möller et Kirchhoff, convient fort bien pour le coton, la mi-laine et la mi-soie. Appliqué sur mi-soie, il teint le coton et laisse la soie à peu près intacte. Sa résistance aux alcalis le rend apte aux combinaisons avec les colorants, tirant sur bain alcalin.
Noir vert Columbia D	Ce produit est principalement employé pour le nuancage.
Noir Columbia R, B, FB, 2BX, 2BW, FF extra	Ces colorants peuvent dans presque tous les cas remplacer le noir au campêche sur lequel ils présentent d'incontestables avantages. Leurs principales applications sont : la teinture du coton en bourre vigogne, des filés de coton, du fil à coudre, des doublures et des satins, la teinture des bobines et la teinture de la mi-laine. Les marques R et B ont été découvertes par Kirchhoff en 1893, la marque FB par Clausius en 1896 et la marque FF extra par Clausius et Seidler en 1898.
Noir Nyanza	Ce produit, découvert par Diehl en 1892, est très employé pour le placage des gris et la teinture de la mi-laine. Diazoté et copulé sur fibre avec le β -naphtol, il donne un bleu marine solide au lavage.
Noir Tabora	Ce colorant, employé uniquement dans la teinture du coton, sert pour le placage en gris.
Bleu noir Columbia G	Ce colorant, d'une bonne solidité, donne en nuances claires des bleus acier et en tons foncés des bleus noirs. Il rend de bons services pour le nuancage.
Noir Zambèze B	Ce colorant, découvert par Kirchhoff en 1895, est employé en teintures directes pour la production de bleus foncés résistant à la lumière, mais il est avant tout un colorant diazotable. Diazoté sur fibre et copulé avec le β -naphtol ou l'amidonaphtol, il fournit des bleus marine résistant au lavage. Avec la toluylènediamine, il fournit dans les mêmes conditions un noir à reflets bleuâtres.
Noir Zambèze F	Ce colorant, découvert par Kirchhoff en 1895, est employé en teinture directe pour la production de bleus marine et comme fond sous indigo. Il est employé également en combinaison avec les colorants chromaniles en raison de la grande solidité de ses teintures traitées au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse. Néanmoins, il demeure avant tout un colorant diazotable. Il fournit, en effet, pour diazotation sur fibre et copulation avec le β -naphtol ou l'amidonaphtol, des bleus marine résistant au lavage. Avec la toluylènediamine, il fournit dans les mêmes conditions un noir solide.
Noir Zambèze D	Ce colorant, découvert par Kirchhoff en 1896, est d'un emploi très étendu. Il fournit sur coton en teinture directe des gris et des noirs bleuâtres solides à la lumière. Unissant très bien, il constitue en outre un excellent facteur pour la composition des nuances mode. Il est également très estimé dans la teinture des tissus mi-laine. Enfin, diazoté et copulé sur fibre, il fournit avec le β -naphtol et l'amidonaphtol des bleus marine foncés, solides au lavage, et avec la toluylènediamine un noir noir solide. Avec le <i>nérogène</i> D, il fournit un magnifique noir foncé bleuâtre.
Noir Zambèze R	Bleu marine foncé convient très bien pour fond sous couleurs basiques ou sous indigo. Diazoté sur fibre, il fournit avec la résorcine un noir verdâtre, avec le β -naphtol, des tons allant du bleu noir au noir verdâtre et avec la toluyène diamine un noir foncé bien couvert.
Noir Zambèze BR	Ce colorant, découvert en 1897 par Möller, teint directement soit seul, soit mélangé avec le noir zambèze F et fournit de bons bleus foncés. Diazoté sur fibre, il fournit

	avec le β -naphtol et l'amidonaphtol des bleus foncés solides au lavage et avec la toluylènediamine un noir solide au lavage.
Gris neutre G	Gris solide à la lumière et égalisant bien, employé pour coton et pour laine.
Noir chromanile 3 BF, 2 BF, BF, RF, 2 RF	Ces colorants donnent des teintures qui, traitées au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse, sont très solides au lavage et ne sont surpassées par aucun noir substantif en ce qui concerne leur solidité à la lumière. On les apprécie beaucoup pour le grand teint sur coton, la teinture de la laine renaissance et la mi-laine. On les teint en combinaison avec le noir solide au chrome.
Noir au soufre T	Ce colorant se teint sur bain de sulfure de sodium. Il convient pour la teinture du fil de coton en écheveaux et du coton en bourre. Il est remarquablement solide aux divers agents.

4° Colorants métachromes

Jaune méta- chrome R en pâte	Ces colorants conviennent pour laine et fournissent des teintures remarquablement solides. La teinture s'en fait sur bain de mordant métachrome.
Rouge méta- chrome B et R en pâte	
Brun méta- chrome B en pâte	
Bordeaux méta- chrome B en pâte	

La maison *Victor Steiner* (Vernon-Eure) expose des couleurs d'aniline, des matières premières de leur fabrication et des benzines.

Cette maison a été fondée en 1881 par M. Victor Steiner. Elle s'occupait à l'origine du commerce des matières colorantes et, ce n'est qu'en 1888 que M. Victor Steiner se décida à créer une usine pour la fabrication des matières colorantes et la rectification des benzines, à Saint-Marcel près Vernon. Cette usine occupe une superficie de 16 000 mètres carrés de terrain. Elle fabrique : des matières premières de la fabrication des couleurs d'aniline (acide sulfanilique, sulfanilate de soude, sels et sulfodérivés de naphtylamine, bromure d'éthyle, monoethyl β -naphtylamine, sulfate de benzidine, benzidine sulfone-disulfonate de soude ; des couleurs pour la teinture et l'impression sur laine, coton soie et jute et la coloration du papier, du cuir, de la paille et du bois (orangé II, Ponceaux R, 2R, 3R, 4R, Roccelline, Rouge Congo, Benzopurpurine 4B, Bleus sulfone 4B et FF, noir de Paris, Brun de naphthol) ; et des benzines lourdes et légères raffinées, destinées à être utilisées comme dissolvants dans le dégraissage industriel, la fabrication du caoutchouc et diverses autres industries. Ces divers produits trouvent leur écoulement en France, en Belgique, en Espagne, en Portugal, en Suisse, en Italie, en Hollande et aux Etats Unis d'Amérique. La production annuelle en est de 500 000 kilogrammes pour l'expédition desquelles la maison Victor Steiner paie de 25 à 30 000 francs à la gare de Vernon.

La maison Victor Steiner a obtenu une médaille de bronze à l'Exposition de Paris de 1889, deux médailles d'argent (Bordeaux, 1895 et Paris, 1900) et une médaille d'or (Rouen, 1896).

La *Succursale de la Badische Anilin Sodafabrik*, à Neuville, sur Saône (Rhône), n'exposait pas personnellement ; mais sa maison mère de Ludwigshafen sur Rhin exposait dans l'Exposition collective de l'industrie chimique allemande. Cette usine appartenait antérieurement à MM. Thomas, frères d'Avignon, qui dès 1873 y exploitèrent en qualité de concessionnaires, les brevets de la Badische Anilin und Sodafabrik concernant la fabrication de l'alizarine. La Badische Anilin und Sodafabrik ayant repris en 1882, l'usine de MM. Thomas frères, s'y livre depuis cette époque à la préparation des produits qu'elle trouve avantage à fabriquer en France pour des raisons de brevet ou pour tout autre motif.

L'usine sise au bord de la Saône reçoit ses matières premières et effectue en grande partie ses expéditions par voie fluviale. Ses bureaux de vente se trouvent à Neuville-sur-Saône et son agence générale à Paris.

(A Suivre).

ESSAIS INDUSTRIELS ET DOSAGE DES TANNINS, EN VUE DE DÉTERMINER LEUR VALEUR COMMERCIALE RELATIVE A LA FABRICATION DES CUIRS

Par **Francis Beltzer**

APERÇU GÉNÉRAL SUR L'INDUSTRIE DU TANNAGE DES PEAUX, A L'AIDE DES ÉCORCES TANNANTES ET EXTRAITS TANNIQUES

Lorsque l'on étudie la constitution anatomique des peaux, on remarque que les tissus cellulaires dont elles sont formées, peuvent se diviser en trois couches distinctes.

Ce sont, en allant du dehors en dedans :

- 1° L'épiderme, composé de tissu cellulaire très serré.
- 2° Le derme, composé de faisceaux entrelacés formés de fibrilles de tissu conjonctif.
- 3° Les couches sous-dermiques, formées de vaisseaux capillaires et de tissus cellulaires très lâches.

La nature de ces tissus au point de vue chimique, est en grande partie albuminoïde et gélatinoïde. Abandonnés à eux-mêmes à l'état humide, ils ne tarderaient pas à subir la fermentation putride et la décomposition qui en résulte. Le but du tannage est précisément de transformer ces tissus en une substance semblable, sèche, maniable et imputrescible appelée cuir, en leur incorporant des substances convenables, notamment certaines sortes de tannins.

En solutions aqueuses, les substances tanniques, convenablement choisies, ont la propriété d'être absorbées par les cellules et les vaisseaux capillaires des tissus dermiques, d'être précipitées de leurs solutions par la nature chimique de ces tissus, et jusque dans leurs noyaux les plus intimes, devenant par là même imputrescibles.

Les acides tanniques incorporés font donc office de substances antiseptiques s'opposant à la fermentation putride des tissus cellulaires, tout en leur conservant en partie leur souplesse et leur élasticité.

Pour arriver industriellement à ce but, les peaux doivent subir certaines préparations préliminaires devant faciliter l'action des substances tannantes, ce sont :

- 1° Le trempage pendant plusieurs jours en rivière ou en eau courante pour les assouplir ou les ramollir.
- 2° Le nettoyage consistant à exprimer à l'aide d'une racle, l'eau saturée de matières animales dont elles sont imprégnées, et à enlever les fragments de graisse et de tissus musculaires qui peuvent être restés.
- 3° Le pelanage qui a pour but d'enlever l'épiderme et les poils. On emploie, pour arriver à ce résultat, divers agents chimiques, dont le plus usité est le lait de chaux suivi de passages en acide et de lavages à l'eau, ou encore en provoquant un commencement de fermentation putride. (Echauffe).
- 4° Le débouillage ou épilage qui consiste à faire tomber le poil en râclant avec un couteau énorme appelé « couteau rond ».

Les peaux sont alors lavées à grande eau ; puis on écharne, c'est-à-dire enlève avec un couteau tranchant la chair ou autres impuretés qui y sont restées attachées. On rogne avec un couteau spécial les lambeaux inutiles sur les bords.

On adoucit le côté épidermique avec une pierre à affuter, et enfin on nettoie les deux côtés des peaux avec un couteau à lame circulaire, jusqu'à ce que les eaux des lavages successifs que l'on donne en même temps, sortent bien limpides.

Ces opérations terminées, on procède à celle du *gonflement des tissus*.

A cet effet, on empile les peaux dans des cuves en maçonnerie, et on les arrose avec une solution très faible d'acide sulfurique, en les retournant fréquemment ; cette action dure environ 24 heures.

On peut également employer, dans ce but, des solutions anciennes de tan ou *justées*. L'action est méthodique, les peaux séjournent d'abord dans les liqueurs faibles et finissent par arriver, au bout de trois ou quatre semaines, dans la solution la plus forte. On a soin chaque jour de les retirer et de les suspendre quelque temps à l'air.

TANNAGE PROPREMENT DIT

Les peaux ainsi préparées et bien gonflées sont alors aptes à subir efficacement l'action des solutions tanniques, elles les absorbent mieux par capillarité et s'assimilent parfaitement certaines sortes de tannins.

Pour cette opération, on les introduit dans des fosses de 3 à 4 mètres de profondeur environ, en maçonnerie, ou garnies intérieurement de planches, et on leur fait subir l'action du tannage.

Primitivement, on employait, dans ce but, des écorces de chêne grossièrement pulvérisées et maintenues convenablement humides ; on disposait les peaux dans les fosses par couches successives, séparées par des couches d'écorces pulvérisées ou *tan*. Elles restaient alors de trois à cinq années successives dans ces fosses. Cette méthode fournissait d'excellents résultats comme qualité de cuirs forts ; mais le temps considérable qu'elle exigeait en fit bannir l'emploi.

Depuis un certain nombre d'années, on fait usage d'extraits tanniques permettant un tannage plus rapide, mais la qualité des produits est moins bonne.

Le tannage se fait progressivement et méthodiquement, en immergeant les peaux dans des bains très faibles au début, puis la concentration est progressive jusqu'à l'opération finale.

Dans ces conditions, les peaux sont tannées en six ou huit semaines.

Pour obtenir de bons résultats dans cette opération, il est nécessaire de faire un choix judicieux des extraits à employer ; car tous sont loin de concourir au même but. Parmi les différentes sortes d'acides tanniques existantes, il en est qui sont absolument impropres à cette opération. Le pouvoir tannant est fonction de la nature d'acide tannique employé.

La valeur commerciale d'un extrait dépend donc de la nature des tannins y contenus, lesquels ont une influence considérable sur les qualités des cuirs tannés auxquels on les a incorporés.

Les essais qui vont suivre ont été répétés industriellement et en grand, par différents tanneurs de cuir fort. Ils ont donné des résultats absolument semblables sous le rapport du pouvoir tannant des divers extraits et écorces tannantes soumises à l'expérience.

D'après ce qui précède et d'après les essais suivants, nous diviserons les tannins en deux grandes classes, d'après leurs propriétés tannantes.

1° Le groupe des acides tanniques assimilables.

2° Le groupe des acides tanniques non assimilables.

ESSAIS, DOSAGES INDUSTRIELS DES MATIÈRES TANNANTES ET EXTRAITS TANNIQUES

Nous avons fait choix pour ces essais et ces dosages, de la méthode de Hammer, perfectionnée par Dieudonné (déjà décrite dans le *Moniteur scientifique*) à laquelle nous avons apporté quelques modifications en vue de la rendre spécialement applicable à la détermination des tannins assimilables.

Cette méthode est basée sur les résultats que donnent les différences de densité des solutions tanniques avant l'opération, puis après précipitation du tannin par la peau.

On dissout ou épuise un poids connu de matière astringente, on épuise un volume déterminé d'extrait liquide à essayer par l'eau distillée bouillante, on amène cette solution à un volume déterminé et à une température marquée (18° C) par exemple, puis on détermine sa densité à l'aide d'un aéromètre spécial que nous décrirons plus loin.

On introduit ensuite dans la liqueur des fines lamelles de la peau à traiter, préparée comme il est dit plus haut et prête à subir l'opération du tannage proprement dit. La peau employée doit autant que possible être pelanée à l'échauffe, sinon, il faut avoir soin de s'assurer qu'elle ne contient plus de chaux ; dans ce cas, on l'en débarrasse par des lavages répétés. Dans le bœuf, on choisit le flanc ; dans la vache, le flanc et la tête. Les lamelles bien découpées, en tranches très minces suivant l'épaisseur de la peau, sont lavées à grande eau, puis exprimées sous la presse pour enlever l'excès d'eau dont elles étaient imprégnées.

Après leur introduction, on les laisse subir l'action de la solution tannique à essayer pendant deux ou trois jours environ, à la température ordinaire et en ayant soin d'agiter de temps en temps, on prend également de temps en temps la densité de la solution, jusqu'à ce que trois essais à intervalles successifs ne donnent plus de changement dans ces densités.

La différence de densité des solutions, avant et après l'action de la peau, fournit la teneur en tannin assimilable.

L'observation des lamelles de peau tannées montre si la qualité des tannins essayés est propre au tannage des peaux proprement dit. Si elles ont acquis la rigidité propre du cuir, c'est que l'action de ce tannin est parfaite ; si au contraire elles ont conservé leur mollesse, c'est que l'action tannante est mauvaise. Il ne doit pas non plus se produire des dépôts précipités au fond du ballon dans lequel on exécute ces essais ; ceci dénoterait un acide tannique précipitable, mais non assimilable ; dans ce cas, les lamelles de cuir sont restées molles.

Ces dépôts peuvent provenir également d'extraits tanniques plus ou moins altérés par le temps, ou de mauvaise fabrication ; en tout cas, ils sont à rejeter.

En résumé, l'essai d'un bon extrait doit présenter les caractères suivants :

1° On ne doit observer aucun précipité au fond du ballon à l'expérience, ou très peu ; 2° la solution agitée doit avoir conservé toute sa limpidité, ou au moins une limpidité relative ; 3° les lamelles de peau tannée doivent déjà présenter l'aspect de lamelles de cuir, d'une couleur cachou foncé, d'une rigidité relative et d'une odeur propre à celle du cuir.

4° La différence de densité observée des solutions essayées, doit être également importante. Les conditions d'achat devront se baser, en tout cas, sur ce point, lequel détermine la quantité de tannin assimilable.

Après avoir procédé à ces essais, il est également bon de faire un dosage spécial, pour avoir la quantité de tannin totale, ou matières tanniques que renferment les extraits à essayer. On opère également par différence de densité. On prend celle-ci avant précipitation et à la température indiquée, soit 18° C. ; puis on précipite les matières tanniques dans cette liqueur même, à l'ébullition, avec de l'oxyde de zinc sec. On laisse refroidir à 18° C, on ramène au volume primitif avec de l'eau distillée, on filtre et on reprend la densité ; la différence donne le tannin total. Dans cet essai, la totalité des tannins doit en général se précipiter et si l'extrait ne contient pas de matières étrangères, on doit après précipitation obtenir 0 pour densité. C'est un contrôle en même temps rigoureux pour reconnaître si les extraits ne contiennent pas d'acides minéraux, auquel cas la densité monterait.

En résumé : Nous obtenons donc par ces deux essais densimétriques successifs : la teneur des extraits en tannins assimilables, et en tannin total ; en même temps que le pouvoir tannant et la qualité de l'extrait essayé.

DÉTAILS DES ESSAIS, DOSAGES

Aréomètre. — On emploie pour ces dosages un aréomètre spécial divisé en 1/100 de degrés Baumé et contenant dans sa chambre un thermomètre divisé en degrés centigrades allant de 5° C à + 40° C.

A l'aide de cet aréomètre on dresse deux tableaux de densités :

1° Un tableau de densités de l'eau distillée pure aux diverses températures.

2° Un tableau de densités de solutions titrées de tannin pur à l'éther (tannin extrait de l'écorce du chêne commun) à la température où l'aréomètre marque 0° dans l'eau distillée (ici 18° C).

Si la température varie un peu pendant ces observations, on opère les corrections à l'aide du tableau des densités dans l'eau distillée. Pour de légères variations, l'approximation est suffisante.

DENSITÉS OBSERVÉES DE L'EAU DISTILLÉE PURE A DIVERSES TEMPÉRATURES

Degré Baumé centésimal	Différences	Température degrés centigrades	Degré Baumé centésimal	Différences	Température degrés centigrades
0,040	$\Delta u_{-2} = -0,02$	20	0,110	$\Delta u_6 = 0,010$	12
0,020	$\Delta u_{-1} = -0,02$	19	0,120	$\Delta u_7 = 0,019$	10
0,010	$\Delta u_{-0,5} = -0,01$	18,5	0,125	$\Delta u_8 = 0,005$	8
0,000	Température base	18 fort 18°,2	0,130	$\Delta u_9 = 0,005$	6
0,01	$\Delta u_{0,5} = 0,01$	17,5	0,135	$\Delta u_{10} = 0,005$	5
0,03	$\Delta u_1 = 0,02$	17	0,135	$\Delta u_{11} = 0,000$	4
0,045	$\Delta u_2 = 0,015$	16	0,135	$\Delta u_{12} = 0,000$	3
0,06	$\Delta u_3 = 0,035$	15	0,130	$\Delta u_{13} = -0,005$	2
0,095	$\Delta u_4 = 0,015$	14	0,125	$\Delta u_{14} = -0,005$	1
0,100	$\Delta u_5 = 0,005$	13	0,120	$\Delta u_{15} = -0,005$	0

D'après ce tableau, on pourrait dresser la courbe des densités de l'eau distillée à diverses températures, elle nous montrerait d'une façon pratique la variation qu'elle suit pour un aréomètre de ce genre.

DENSITÉS OBSERVÉES DES SOLUTIONS TITRÉES DE TANNIN PUR A L'ÉTHER
(PROVENANT DE L'ÉCORCE DU CHÊNE COMMUN) A L'ARÉOMÈTRE CENTÉSIMAL BAUMÉ MARQUANT 0°
DANS L'EAU DISTILLÉE A 18° C.

Degré Baumé centésimal	Différences	Tannin dans 1 000 cm ³ d'eau distillée	Degré Baumé centésimal	Différences	Tannin dans 1 000 cm ³ d'eau distillée
0,055	$\Delta u_0 = 0,055$	1 gramme	0,620	$\Delta u_{10} = 0,065$	11 grammes
0,125	$\Delta u_1 = 0,070$	2 »	0,670	$\Delta u_{11} = 0,050$	12 »
0,170	$\Delta u_2 = 0,045$	3 »	0,715	$\Delta u_{12} = 0,045$	13 »
0,225	$\Delta u_3 = 0,055$	4 »	0,760	$\Delta u_{13} = 0,045$	14 »
0,270	$\Delta u_4 = 0,045$	5 »	0,820	$\Delta u_{14} = 0,060$	15 »
0,340	$\Delta u_5 = 0,070$	6 »	0,880	$\Delta u_{15} = 0,060$	16 »
0,395	$\Delta u_6 = 0,055$	7 »	0,940	$\Delta u_{16} = 0,060$	17 »
0,450	$\Delta u_7 = 0,055$	8 »	1,000	$\Delta u_{17} = 0,060$	18 »
0,505	$\Delta u_8 = 0,055$	9 »	1,065	$\Delta u_{18} = 0,065$	19 »
0,555	$\Delta u_9 = 0,050$	10 »	1,130	$\Delta u_{19} = 0,065$	20 »

Nous pourrions également dresser la courbe des densités des solutions de tannin dans l'eau distillée, d'après le tableau précédent, elles nous montreraient les variations qu'elle suit pour des teneurs de 1 gramme à 20 grammes par litre.

Voici comme exemples, quelques essais dosages obtenus avec divers échantillons de matières tannantes et d'extraits tanniques.

DOSAGES DU TANNIN ASSIMILABLE ET DU TANNIN TOTAL

1° *Sur un échantillon non moulu de galton du Levant ou « Vallonnée » (copule du gland du chêne « Velani Quescus (Egilops) »).*

Tannin total. — On pulvérise finement une partie prise sur la moyenne de l'échantillon, on la tamise complètement, puis on en prélève un poids exact de 20 grammes, que l'on épuise complètement par ébullition avec des quantités successives d'eau distillée pure; on étend ensuite avec de l'eau distillée pure, de façon à ramener la solution au volume de 1 000 centimètres cubes, à la température de 18° C; on laisse déposer, et lorsque la liqueur est bien limpide, on prend la densité à l'aréomètre centésimal Baumé.

Nous avons obtenu :

A 18° C une densité $d = 0^{\circ} B^{\circ} 520$, correspondant d'après le tableau précédent, à 9,4 de tannin par litre, calculé par interpolation.

Soit 47 % de produits tanniques et produits solubles.

2° *Sur divers extraits tanniques liquides.* — 1° Extrait tannique de châtaignier pesant 20° Baumé à 12°,5 C 100 centimètres cubes d'extrait sont étendus de 2000 centimètres cubes d'eau distillée pure. Il ne se produit aucun trouble.

Densité à 19° C = 1,08. D'après la correction du tableau des densités en eau distillée, on obtient :

Densité à 18° C = $1,08 + 0,02 = 1,10$.

Tannin total. — On précipite le tannin total avec 30 grammes de poudre d'oxyde de zinc par litre et à l'ébullition. On laisse refroidir à 18° C, ramène au volume avec de l'eau distillée à la même température, on filtre et on prend à nouveau la densité :

Densité à 18° C = 0,12.

Différence après précipitation $1,10 - 0,12 = 0,98$.

Correspondant d'après le tableau à 17,60 gr. de tannin total par litre, soit 35,20 gr. pour 100 centimètres cubes.

Remarque. — La liqueur filtrée jaunit légèrement par les alcalis; les sels de fer ne donnent pas de réaction.

Le chlorure de baryum donne un léger précipité blanc.

Le chlorure d'argent donne un léger précipité blanc.

Conclusions. — Le tannin est donc précipité entièrement.

Tannin assimilable par litre. — Après précipitation par les lamelles de peau, comme il est décrit précédemment, nous avons obtenu :

Densité à 14° C = 0,4

» à 18° C = 0,4 — 0,1 = 0,3 à 18° C. Différence de densités = $1,10 - 0,3 = 0,80$, correspondant à 14,66 gr. de tannin assimilable, soit 29,32 gr. pour 100 centimètres cubes d'extrait.

Les lamelles de peau paraissaient bien tannées et la liqueur était restée bien limpide. Bon présage pour la qualité.

2° *Extrait tannique de Quebracho.* — Cet extrait présentait un aspect plus sirupeux avec une odeur légèrement créosotée.

Pesant 26° Baumé à 12° C.

Remarque. — Il se forme un dépôt assez abondant par addition d'eau distillée.

100 centimètres cubes d'extraits sont étendus à 3 litres avec de l'eau distillée.

Recherche du tannin total.

Densité à 18°C avant précipitation = 1,05

Densité à 18°C après précipitation par l'oxyde de zinc = 1,52

Il y a ici augmentation de densité, par suite précipitation nulle; la liqueur ne contenait pas de tannin précipitable.

Substance assimilable.

Densité à 18° C. avant précipitation 1,05

» » après action de la peau 0,52

Différence à 18° 0,53

Correspondant à 9,5 gr. de substance assimilable par litre.

Soit $9,5 \times 3 = 28,5$ gr. par 100 centimètres cubes d'extrait.

Remarque. — Cet extrait n'a précipité que très lentement par les lamelles de peau; après trois jours de contact, celle-ci n'a presque pas subi de tannage et est restée molle. Donc, mauvais extrait. A rejeter.

Essais qualitatifs. — Le sulfate de fer a donné une coloration noire.

La soude caustique une coloration brune.

L'émétique, une légère précipitation.

On avait donc affaire à un extrait avarié ne présentant que très légèrement les réactions qualitatives des tannins.

3° *Extrait tannique de châtaignier pesant 26° Baumé à 10° C.*

Remarque. — La liqueur étendue d'eau dépose assez fortement.

100 centimètres cubes d'extrait sont étendus de 3 litres d'eau distillée.

Tannin total.

Densité à 18° C.	1,015
» » après précipitation par l'oxyde de zinc	0,173
Différence donnant tannin total.	0,842

Correspondant à 15,50 gr. par litre et 46,50 gr. par 100 centimètres cubes d'extrait.

Comme précédemment, les essais aux sels métalliques ne donnent plus la réaction des tannins.

Cette précipitation est donc complète.

Tannin assimilable ou tannin cuir par litre :

Densité à 18° avant	1,015
» » après action de la peau	0,335
Différence	0,680

Correspondant à 12,2 gr. de tannin assimilé par litre, soit $12,2 \times 3 = 36,6$ gr. de tannin cuir par 100 centimètres cubes extrait.

L'aspect de la peau paraît bien tanné, mais il y a un précipité assez abondant au fond du ballon, ce qui dénote un extrait légèrement avarié.

4° *Extrait tannique d'écorce de chêne pesant 25° Baumé à la température de 9° C.*

100 centimètres cubes étendus à 3000 centimètres cubes d'eau distillée, donnent un léger trouble.

Tannin total.

Densité à 18° avant précipitation.	1,01
» » après précipitation par l'oxyde de zinc.	0,155
Différence totale	0,855

Correspondant à 15,55 gr. par litre, soit 46,65 % centimètres cubes d'extrait.

Tannin cuir.

Densité à 18° C.	1,01
» » après action de la peau	0,350
Différence	0,660

Correspondant à 11,80 gr. de tannin cuir par litre de liqueur, et à $11,80 \times 3 = 35,40$ gr. par 100 centimètres cubes d'extrait.

Nota. — Les lamelles de peau sont parfaitement tannées et présentent toutes les conditions requises énoncées précédemment pour en conclure à la qualité de l'extrait. (Bon).

5° *Extrait liquide de châtaignier pesant 20° Baumé à 10° C.*

100 centimètres cubes sont étendus à 2000 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

Il ne se produit aucun trouble.

Tannin total.

Densité à 18° C. avant précipitation.	1,10
» » après précipitation avec l'oxyde de zinc	0,145
Différence correspondante.	0,955

Tannin total par litre de solution = 17,25 gr. d'après le tableau.

Tannin total par 100 centimètres cubes d'extrait = 34,50 gr.

Tannin cuir.

Densité à 18° C. avant action	1,10
» » après l'action de la peau.	0,285
Différence correspondante	0,815

Tannin cuir par litre de solution, 14,91 gr.

» par 100 centimètres cubes d'extrait, 29,82 gr.

L'aspect de la peau tannée est très favorable, la solution est restée bien limpide et il n'y a que peu de dépôt. En résumé, bon extrait à employer.

Conclusion. — Je pourrais multiplier ces exemples, mais d'après mes nombreux essais, j'en

conclus que les extraits les plus favorables à employer, sont ceux de chêne et de châtaignier contenant des acides de la série quercitannique ayant en particulier un pouvoir tannant marqué, ces acides sont plus assimilables que ceux de la série gallotannique.

En outre, les extraits contenant une plus grande proportion de quercitanniques ne sont pas aussi sujets à s'altérer par l'action de certains ferments ou par l'échauffement avec les acides minéraux et les alcalis. Les tannins du chêne, du châtaignier et de la ciguë sont dans ce cas, ils ne fermentent pas et ne fournissent pas d'acide gallique non assimilable comme les tannins des noix de galls, du sumac et du dividivi. Celui-ci provenant de la décomposition par les agents cités précédemment de l'acide gallotannique qu'ils contiennent.

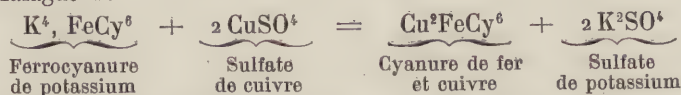
En outre, il vaudra mieux pour la qualité des extraits à employer, les choisir à un degré Baumé ne dépassant pas 20°. Les extraits à 25°, comme nous l'avons vu plus haut déposent presque tous lorsqu'on les étend d'eau. C'est une mauvaise condition pour l'utilisation des acides tanniques assimilables ; et en général ces dépôts sont l'indice d'une fabrication trop poussée et d'un commencement d'altération. La concentration étant trop forte.

PROCÉDÉ DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CUIVRE

Par M. Fernand Repiton.

1° PAR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM

Remplaçant l'emploi excessivement dangereux du cyanure de potassium, dans les procédés dosimétriques du cuivre, nous proposerons l'emploi du ferrocyanure de potassium, absolument sans danger. Galetti, cité par Mohr et Classen, aurait usé de ce procédé et aurait employé le perchlorure de fer, comme indicateur du point terminal de réaction ; Mohr et Classen critiquent ce processus analytique. Or, nous l'avons trouvé excellent et indiquons notre procédé. On prépare des liqueurs N/10 de ferrocyanure de potassium et de sulfate de protoxyde de fer. Sur une solution sulfurique neutre et à l'ébullition de la liqueur prise d'essai du cuivre à chercher, l'on versera de la solution N/10 de ferrocyanure de potassium ; des gouttes de la solution de fer portées sur une assiette en porcelaine, permettront à la touche de saisir le point terminal par apparition de la coloration bleue caractéristique, au moment où il y aurait du ferrocyanure de potassium libre. 1 centimètre cube de solution N/10 de ferrocyanure de potassium = 0,0063 de cuivre métallique. En effet d'après : « Malaguti ».



N.-B. — Evidemment les réactions caractéristiques du ferrocyanure de potassium peuvent servir à des recherches analytiques volumétriques des autres métaux : nous pensons que l'on doserait, grâce à la liqueur de fer décelant le cyanure double libre, très facilement les autres métaux se combinant en solution azotique pour le plomb, chlorhydrique pour le zinc, etc. au ferrocyanure. Cela est à mettre au point.

2° PAR L'ACIDE OXALIQUE

M. G. A. Petrus (*England Mining Journal*) in *Moniteur scientifique*, octobre 1901, 718° livraison, propose le dosage quantitatif du cuivre, en précipitant par acide oxalique, au contact d'acide nitrique concentré, et dosant le précipité d'oxalate de cuivre par caméléon. Nous proposons notre procédé. Dans une solution acétique neutre du sel de cuivre, nous précipitons, à chaud, le cuivre par un excès d'acide oxalique de titre connu, soit x acide oxalique ; nous laissons reposer pendant 3 heures, couvrant avec un verre de montre le vase à précipité ; au bout de ce temps, nous dosons l'excès d'acide oxalique libre par le caméléon, à chaud, en présence d'un peu d'acide sulfurique, soit y d'acide oxalique $\alpha - y = A$ ou la quantité réelle d'acide oxalique combiné au cuivre. En titrant sa solution d'acide oxalique et de caméléon avec une solution cuivrique de titre de cuivre connu et rigoureux, on aura par une simple proportion la valeur de la prise analytique. Ce procédé est très exact avec une solution acétique, sulfurique ou chlorhydrique neutre de la prise analytique.

SUR LA CHROMALINE D, 25°

Par Alfred Abt.

La maison G. Eberlé et Cie, à Stuttgart (en France la maison Alph. Huillard, à Suresnes) fabrique depuis quelque temps un produit chimique, appelé Chromaline D liquide, ayant pour but de remplacer l'acétate de chrome, ainsi que le fluorure de chrome dans l'impression sur laine.

Le produit est, d'après les analyses de ladite maison, un sel d'oxyde de chrome, dans lequel l'oxyde de chrome est fixé légèrement à des corps organiques de caractères légèrement acides.

En tenant compte de cette combinaison, la chromaline doit produire un effet colorique bien plus élevé avec les colorants fixés à l'oxyde de chrome, en obtenant ainsi des impressions sur laine bien plus nettes et plus solides au foulon.

En effet, la chromaline D a un certain intérêt technique.

J'ai trouvé que certaines matières colorantes qui, jusqu'à présent, n'occupaient qu'un rôle secondaire dans l'impression sur laine, ont trouvé plus d'intérêt avec ce nouveau procédé de fixage. Je cite, par exemple, le brun d'anthracène qui, fixé au moyen de la chromaline, donne un brun foncé très beau et très nourri, tandis que le brun obtenu par fixation avec de l'acétate de chrome est un brun plus clair, moins beau et plus rouge; avec le fluorure de chrome on obtient dans les mêmes conditions un brun plus verdâtre et moins beau.

Il est à remarquer que la chromaline D, 25° ne contient que 7,5 % d'oxyde de chrome, tandis que l'acétate de chrome, 20° en contient 11,5 % et le fluorure de chrome 40 %.

Les effets d'impression ne sont donc nullement en proportion avec le degré d'oxyde de chrome contenu dans ces sels.

La cause de la grande différence dans l'effet colorique à l'impression sur laine est bien à chercher dans les différentes combinaisons et liaisons de l'oxyde de chrome dans ces trois sels. Dans l'acétate de chrome l'oxyde de chrome est lié très fortement à l'acide acétique. Le fait est que ce sel ne se dissocie pas en le chauffant dans une dissolution très diluée ou même à l'état concentré sec à des températures au-dessus de 100°. Dans le fluorure de chrome la combinaison persiste à des températures élevées.

Il est évident par ces faits que ces 2 sels ne rentrent qu'imparfaitement en réaction avec les acides des colorants pendant le vaporisage.

Nous trouvons, par contre, dans la chromaline une capacité facile de réaction et par conséquent une absorption d'oxyde de chrome presque complète. Cette réaction se base sur le fait que par une simple dilution avec de l'eau ou mieux encore en chauffant cette dissolution aqueuse, l'oxyde de chrome est presque entièrement précipité sous forme d'hydrate d'oxyde de chrome.

D'après le brevet français n° 291471 la fabrication de la chromaline s'effectue par réduction de l'acide chromique par la glycérine, ou d'autres corps polyhydroxylés de la série grasse dans des circonstances qui n'admettent qu'une oxydation partielle de ces substances. La combinaison d'oxyde de chrome très peu soluble à cet état est rendue soluble par des quantités relativement minimes d'acides organiques ou inorganiques.

Dans la chromaline l'oxyde de chrome est combiné en plus grande partie aux produits d'oxydation intermédiaires des alcools polyatomiques, resp. Aldols (d'après le brevet à certains Aldols et oxy-acides) qui ont probablement un caractère légèrement acide.

La séparation de l'oxyde de chrome se formant facilement par l'influence hydrolytique de l'eau, elle semble être un facteur favorable pour la formation de la laque de couleur sur la fibre de laine dans les opérations de vaporisage.

Il faut encore prendre en considération comme réaction favorable le fait que les restes organiques mis en liberté sont facilement solubles dans de l'eau et sortent ainsi facilement de la laine par un simple lavage sans influencer la fibre, comme c'est à craindre souvent avec raison en présence d'acide fluorhydrique.

D'après les indications de la maison Eberlé, la chromaline se fabrique maintenant aussi à l'état solide et s'applique ainsi de la même manière.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

L'acide sulfurique et sa fabrication par le procédé de contact.

Par M. R. Knietzsch.

(Chemische Industrie, 1902, p. 6.)

Le phénomène chimique qui donne naissance à l'acide sulfurique est excessivement simple et il ne semble pas qu'on doive faire intervenir dans ce cas une étude chimique approfondie. Ce phénomène simple est pourtant un remarquable exemple d'une réaction entre gaz ne s'accomplissant qu'à haute température. La marche de la réaction entre l'acide sulfureux et l'oxygène, réaction exothermique, est très lente et les industriels ont toujours espéré pouvoir l'accélérer au moyen de substances agissant catalytiquement. Et, de fait, l'ancien procédé aux chambres repose aussi sur l'emploi d'une substance catalytique, l'acide nitrique et les oxydes d'azote.

Mais il existe aussi un grand nombre de substances catalytiques solides qui n'agissent qu'à haute température mais qui, par suite de leur état d'aggrégation, ne donnent lieu à aucune perte de substance. Elles se distinguent aussi de leurs congénères en ce qu'elles peuvent agir en l'absence complète d'eau, de sorte que leur utilisation permet d'obtenir jusqu'à l'anhydride sulfurique au lieu de l'acide dilué des chambres.

Partie générale

I. — HISTORIQUE.

On peut reconnaître quatre périodes dans l'histoire du procédé de contact. La première est celle où Phillips, en 1831, découvrit l'importance de l'influence catalytique du platine pour la fabrication de l'acide sulfurique. La seconde période prend naissance en 1852, époque à laquelle Wöhler et Mahla découvrirent l'influence catalytique de diverses autres substances et l'expliquèrent dans quelques cas. La troisième période est celle de Winkler, elle est caractérisée par le fait qu'on emploie des mélanges gazeux spécialement combinés, d'après les idées d'alors, pour permettre la formation quantitative de l'anhydride sulfurique. Dans la quatrième période, enfin, l'on revient à l'utilisation des gaz de grillage des pyrites.

Le but pratique cherché varie avec la date de la recherche. Les savants de la première, comme ceux de la quatrième période, voulaient substituer à l'emploi des chambres le procédé catalytique. Ceux de la troisième période se bornaient à la fabrication de l'acide fumant, alors d'un prix élevé.

C'est Humphry Davy (1) qui a découvert les propriétés catalytiques du platine. Il trouva, en 1817, qu'en introduisant un fil de platine préalablement chauffé dans un mélange d'oxygène ou d'air et d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'éthylène ou de cyanogène, ce fil s'échauffe à l'incandescence et que les gaz combustibles brûlent, lentement ou souvent même rapidement. En 1820, Edmund Davy montra que le platine finement divisé est susceptible, lorsqu'on l'humecte d'alcool et qu'on l'expose à l'air, de provoquer la combustion de l'alcool en devenant incandescent. Il préparait ce platine en précipitant une solution de ce métal par l'hydrogène sulfuré, traitant le précipité par l'acide nitrique, évaporant la solution et chauffant le résidu. En 1822, Döbereiner montra que le résidu de la calcination du chloroplatinate d'ammonium présente la même propriété et, en 1823, que le platine finement divisé provoque la combustion de l'hydrogène, lorsque ce gaz est mélangé à de l'air. C'est sur cette propriété que fut établi, en 1824, le briquet de Döbereiner.

Comme nous l'avons dit, c'est à Peregrine Phillips junior, fabricant de vinaigre à Bristol, que revient l'honneur d'avoir appliqué les propriétés catalytiques du platine à la préparation de l'anhydride sulfurique, procédé pour lequel il prit un brevet anglais (2) en 1831.

Bientôt après, en 1832, deux célèbres savants allemands, Döbereiner et Magnus, confirmèrent la découverte de Phillips (3).

Dix-sept ans sont écoulés depuis la découverte de Phillips lorsque le chimiste belge Schneider vint affirmer qu'il a résolu le problème de la fabrication de l'acide sulfurique sans chambres de plomb. Il préparait une pierre ponce spéciale qu'il croyait douée de propriétés catalytiques très actives. Bien que lancée à grand renfort de réclame, cette invention n'a jamais eu de succès (4).

(1) Kopp. — *Geschichte d. Chemie*, t. III-IV, p. 226.

(2) Brevet anglais, n° 6096, 1831.

(3) Magnus. — (*Pogg. Ann.*, 24, 610) confirme le fait signalé par Phillips; le mélange d'acide sulfureux et d'oxygène ou d'air, ce dernier plus lentement, se condense en acide sulfurique lorsqu'on le chauffe avec du platine ou mieux de la mousse de platine. Döbereiner (*Pogg. Ann.*) ajoute textuellement à la fin d'un travail sur la préparation d'éthers oxydés à l'aide du noir de platine: « J'ai pu condenser en acide sulfurique fumant, à l'aide de mousse de platine humide, un mélange de deux volumes SO_2 et un volume O_2 . » Bien que Döbereiner ne cite pas le nom de Phillips, on peut admettre que, comme Magnus, il connaissait sa découverte. Les deux travaux de ces deux savants devaient avoir pour but de contrôler ses affirmations.

(4) Schneider présentait un modèle d'appareil à une commission belge. Il fabriqua, pendant tout un jour, de l'acide sulfurique en brûlant du soufre. Les conclusions de la commission sont caractéristiques en ce qui concerne les prétentions et les essais de l'inventeur:

1° « L'on peut, par la méthode de Schneider, fabriquer l'acide sulfurique sans emploi d'acide nitrique ou de nitrate;

2° La quantité d'acide fabriquée est voisine du maximum obtenu par les fabriques existantes;

Pour bien caractériser les espérances qu'on avait à cette époque, nous citerons une lettre de Clément-Désormes écrite à Schneider en 1835, soit 4 ans après la découverte de Phillips :

« Je suis convaincu qu'on pourra, en tous cas avant dix ans, fabriquer en grand l'acide sulfurique à partir de ses constituants, sans employer ni chambres de plomb, ni acide azotique, ni azotates; ne vous laissez donc pas abattre et attellez-vous avec courage à cette tâche importante. »

Comme on le voit, déjà en 1835, le but à atteindre était bien défini ⁽¹⁾.

Pas plus que Schneider, Richard Laming ne donne des détails sur son invention destinée à permettre la fabrication de l'acide sulfurique sans chambres de plomb. Là encore, c'est la pierre ponce qui exerce une influence merveilleuse; pour lui communiquer ces propriétés, on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, puis on la passe dans de l'eau ammoniacale, on la sèche et on l'aditionne de 1 % de bioxyde de manganèse.

C'est la première fois que nous voyons signalée cette substance de contact qui, comme le platine, présente plusieurs degrés d'oxydation, l'oxyde de manganèse. Mais, dans ce cas, comme dans celui de Schneider, un insuccès complet brise de grandes espérances. D'après Dingler, le brevet de Laming n'a été qu'une copie du travail de Schneider.

Le brevet anglais de Jullion ⁽²⁾ (1846) mérite une citation spéciale; c'est lui qui revendique, pour la première fois, l'emploi de l'amiante platinée. Jullion utilisait cette substance, devenue si importante par la suite, pour effectuer catalytiquement diverses réactions, la préparation de l'acide sulfurique entre autres.

Outre Laming, on peut considérer, comme un des précurseurs de la deuxième période, le chimiste Blondeau (1849). Celui-ci faisait passer un mélange de vapeur d'eau, d'air et d'acide sulfureux dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et renfermant un sable argileux et ferrugineux; il obtenait ainsi de l'acide sulfurique ⁽³⁾.

Les découvertes de Wöhler et de Mahla datent de 1852. Ces savants montrèrent que, comme la mousse de platine, les oxydes de cuivre, de fer et de chrome ont une action catalytique sur le mélange d'acide sulfureux et d'oxygène et que le mélange d'oxydes de cuivre et de chrome est particulièrement actif. Wöhler et Mahla donnèrent déjà l'explication exacte de l'action catalytique en admettant que lorsqu'on chauffe, sans oxygène, les oxydes de cuivre et de fer en présence d'acide sulfureux, il se forme des protoxydes de cuivre et de fer et de l'acide sulfurique. Dès que la réduction est complète, la formation d'acide sulfurique cesse. Par contre, dans les mêmes conditions, l'oxyde de chrome ne subit pas de modification et il ne se forme pas d'acide sulfurique.

Le cuivre métallique spongieux, ni le mercure, n'exercent aucune influence, à la température ordinaire, sur un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux. Mais, si l'on chauffe, il se forme d'abord de l'oxyde de cuivre et après de l'acide sulfurique.

Les deux expérimentateurs indiquaient aussi qu'il n'est pas nécessaire, pour que la réaction s'effectue, que les gaz renferment de la vapeur d'eau.

Ces importantes observations sont la base des recherches ultérieures de Lunge sur l'influence catalytique des résidus de grillage et du procédé récemment proposé par le « Verein chemischer Fabriken ⁽⁴⁾ » pour la préparation de l'acide sulfurique.

En 1852, Petrie montre qu'à 300°, le quartz peut être employé comme substance de contact. Plattner et Reich tentèrent aussi, mais sans résultat, d'utiliser ce corps.

Signalons que, déjà à cette époque, Robbe recommandait l'emploi d'oxyde de fer mélangé à des résidus de grillage pulvérisés comme agent catalytique.

Outre le quartz chauffé au rouge, Piria proposait la ponce platinée pour remplacer le platine.

Citons aussi Thornthwaite ⁽⁵⁾ (1854) qui reprit l'idée de Jullion d'utiliser l'amiante platinée, l'emploi du bioxyde de manganèse proposé par Laming et prit un brevet anglais sur les découvertes de Wöhler et Mahla.

C'est à cette même période qu'il faut rattacher les travaux d'Alfred Truemann ⁽⁶⁾.

Il imprégnait de l'argile de chlorure de platine et précipitait le métal en chauffant la masse au rouge ⁽⁷⁾.

3° La commission ne connaît pas le procédé par lequel on a communiqué à la pierre ponce, à un aussi haut degré, le pouvoir de provoquer l'oxydation de l'acide sulfureux, elle doit donc se borner à constater qu'au dire de l'inventeur, la préparation de la pierre ponce ne nécessite que des frais très minimes. »

Cette préparation étant restée secrète, on ne put savoir si Schneider avait voulu profiter de l'invention de Phillips sans le nommer, ce qui est très probable. Il se faisait lui-même de grossières illusions à ce sujet, comme le montre ce passage qu'il écrivait en 1848 à ce propos :

« De très célèbres chimistes, Gay-Lussac, Clément Désormes, Dumas, Payen, Bussy, Chevalier, Peligot, etc., se sont récemment occupés de cette découverte, mais il manquait un appareil qu'on pût substituer aux chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique. Je crois avoir résolu cet important problème au double point de vue, pratique et scientifique. »

(1) Schneider, en 1848, termine la relation de ses expériences par ces mots : « Je crois n'avoir rien négligé pour atteindre un résultat qui constitue un important progrès dans la fabrication de l'acide sulfurique. Mon but principal était de réaliser un appareil qui pût remplacer les chambres de plomb et les cornues de platine. J'ai obtenu un succès complet. » — (2) Brevet anglais 11425, de 1846.

(3) C. R. XXIX, 1849, p. 405. Blondeau se basait sur la présence d'acide sulfurique constatée par Boussingault dans certains fleuves américains. Dans le voisinage de ceux-ci, les gaz produits par la combustion de mines de pyrites de fer s'étaient transformés en acide sulfurique, grâce à la température produite et à l'influence de sables argileux, de schistes, d'alumine et d'oxyde de fer.

(4) D. R. P., n° 107995. — (5) Brevet anglais, n° 188, de 1854. — (6) Brevet anglais, n° 932, de 1854.

(7) Le brevet anglais de Truemann traite de l'emploi, dans la fabrication de l'acide sulfurique au moyen des gaz de grillage, du platine ou de l'oxyde de fer combiné à la ponce ou à d'autres matières poreuses. Il décrit aussi l'emploi de substances poreuses imprégnées de sulfates de fer, de cuivre, de chrome ou de manganèse et portées ensuite au rouge pour y séparer les oxydes actifs par élimination d'acide sulfurique.

En 1854, Hundt ⁽¹⁾ faisait passer les gaz de grillage, encore chauds, à travers un canal garni de briques siliceuses et chauffé par les gaz eux-mêmes. Il en transformait ainsi le plus possible en acide sulfurique et retirait ultérieurement la fraction qui n'avait pas réagi ⁽²⁾.

En 1855, Schmiersahl et Bouk ⁽³⁾ proposent de préparer l'acide sulfurique en faisant passer, à chaud, un mélange d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau sur une substance de contact, d'absorber l'acide produit et de répéter ce traitement jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit oxydé.

Henry Deacon ⁽⁴⁾, outre sa célèbre préparation du chlore (Brevets anglais, n^{os} 752 et 1863), a breveté en 1871 la fabrication de l'acide sulfurique par l'emploi d'une substance de contact, en particulier du sulfate de cuivre ⁽⁵⁾.

C'est ici que se termine la seconde période de l'histoire de ce procédé, caractérisée, comme la première, par le fait qu'on se propose de remplacer la méthode aux chambres par le procédé de contact.

Ces essais n'ont pas eu de résultat pratique, et l'on n'est jamais arrivé à préparer de l'acide fumant à un prix assez bas pour qu'il puisse lutter avec celui préparé par Starek en distillant des schistes renfermant du sulfate de fer.

Avec les travaux de Winkler, le point de vue change. Par ses recherches expérimentales, Winkler arriva à la conviction que le mélange qui convient le mieux à la transformation la plus complète possible de l'acide sulfureux en acide sulfurique est celui qui renferme 2 vol. SO₂ et 1 vol. O₂ et que tout autre gaz, même l'oxygène, ajouté à ce mélange, exerce une influence défavorable. Winkler obtient très facilement ce mélange type en décomposant, par la chaleur, l'acide sulfurique en H₂O, SO₂ et O et en éliminant l'eau. En recombinaison ensuite les gaz, il prépare l'anhydride ou l'acide fumant.

Son mémoire devenu célèbre a été publié dans le « Dingers Journal » en 1875.

Il est si connu que je n'en citerai pas même des extraits ⁽⁶⁾.

Cette façon de comprendre les conditions favorables pour le procédé de contact était très explicative à l'époque, elle éclaircissait les insuccès, depuis les essais de Phillips, qu'avait rencontrés le traitement des gaz de grillage. Le mémoire de Winkler excita donc un grand intérêt et domina, pendant longtemps, les travaux ultérieurs sur le sujet. A peu près à la même époque, le même procédé fut trouvé dans la fabrique Messel ⁽⁷⁾ et breveté.

Winkler fit connaître aussi un mode convenable de préparation des substances de contact, en utilisant les propriétés réductrices des formiates (D. R. P. 4566).

L'initiative hardie de Winkler réveilla d'un coup les essais restés infructueux de préparation synthétique de l'acide fumant. Se basant sur son travail, diverses fabriques, et parmi les premières la « Badische Anilin und Soda-Fabrik », reprirent le nouveau procédé et le monopole de Starek en Bohême s'écroula. L'industrie chimique tout entière est donc grandement redevable à Winkler de l'impulsion qu'il lui donna alors.

Sous l'influence de Winkler, on continue d'étudier le sujet. Dix ans après l'apparition de son mémoire, Hänisch et Schröder ⁽⁸⁾ remplacent l'oxygène par l'air, en conservant l'acide sulfureux pur et, pour corriger l'influence de l'azote, effectuent la réaction sous pression afin de rapprocher les molécules gazeuses. Ce procédé a aussi été mis sur pied industriel à la « Badische Anilin und Soda-Fabrik ».

Messel ⁽⁹⁾ et Lunge (Ellice Clark) ⁽¹⁰⁾ proposèrent d'obtenir le mélange gazeux convenable, sans azote, en grillant les pyrites dans un courant d'oxygène.

Mais tous ces procédés, par leur nature même, ne pouvaient lutter avec les chambres de plomb, et l'on devait se borner à les utiliser uniquement pour la fabrication de l'acide fumant.

(1) Brevet anglais 16, II, 1854.

(2) Hundt croyait aussi qu'on pouvait transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique au moyen des seules tours à ruissellement (donc sans employer les chambres).

(3) Brevet anglais 183, de 1855.

(4) Brevets anglais 753 et 1682, de 1871.

(5) Deacon observa le fait que la réaction marche mieux lorsque l'air, ou l'oxygène, est en excès et en conclut que, dans ce cas, il faudrait toujours mettre en mouvement et chauffer d'assez fortes quantités de gaz.

(6) Les thèses émises par Winkler, comme conclusion à ses expériences, sont les suivantes : « Il ressort donc de ces essais que, sur 100 parties en poids d'acide sulfureux mis en œuvre, on en a transformé en acide sulfurique.

a) 73,3 parties en employant un mélange de SO₂ pur et de O pur.

b) 47,4 — — — de SO₂ pur et d'air.

c) 41,5 — — — un gaz à 4 ou 5 vol. % SO₂, obtenu en brûlant du soufre dans un courant d'air. »

Comme on le voit, l'action catalytique de l'amiante platinée, et sans aucun doute des autres substances de contact, est d'autant moins énergique, que la dilution de l'acide sulfureux par des gaz indifférents est plus grande. Il est évident qu'il faut considérer aussi comme gaz indifférent soit l'oxygène, soit l'acide sulfureux lorsque l'un ou l'autre dépasse la proportion où il doit se trouver dans le mélange qui a, en poids, la composition de l'acide sulfurique, c'est-à-dire lorsque l'un ou l'autre est en excès. Ce fait ne pouvait être complètement évité dans nos expériences et c'est peut-être à lui qu'il faut attribuer qu'on n'ait pu transformer que les 3/4 de l'acide sulfureux, même en employant de l'oxygène pur et de l'acide sulfureux pur...

« On sait que l'acide fumant ordinaire se décompose en SO₂, O et H₂O sous l'action d'une température élevée. On peut séparer complètement la vapeur d'eau des autres produits et obtenir un mélange gazeux d'oxygène et d'acide sulfureux dans la proportion exacte où ces gaz donnent de l'acide sulfurique. De cette façon, on peut éviter toute immixtion nuisible de gaz indifférent et recombinaison de nouveaux produits séparés (à l'exception de l'eau), grâce à l'action d'une substance catalytique. Il en résulte la production d'anhydride sulfurique et le cycle complet revient à la déshydratation indirecte de l'acide sulfurique.

(7) Brevet anglais, 18. IX, 1875.

(8) D. R. P., 42215.

(9) Brevet anglais, 1828, de 1878.

(10) Brevet anglais, 3166 de 1888.

L'industrie ne cessait pourtant pas de s'intéresser à la solution du problème. Mais rien ne transparaissait dans le public des travaux qui s'effectuaient sur ce sujet. Winkler lui-même n'a plus rien publié sur ses expériences dans cette direction. Ce n'est que l'année suivante que l'on a appris, par les conférences de Lunge et de Winkler sur les progrès de la fabrication de l'acide sulfurique, que les forges de Mulden transformaient en acide sulfurique, d'après les données de Winkler, les $\frac{2}{3}$ ou les $\frac{3}{4}$ de l'acide sulfureux contenus dans leurs gaz de grillage.

On ne peut non plus rien extraire d'intéressant d'un brevet de Rath (1) qui traite de l'emploi des gaz de grillage mélangés aux gaz de la combustion. On y décrit surtout comment les gaz sont purifiés de l'eau et des impuretés organiques non comburées qu'ils renferment. Sur le procédé de contact même, on dit simplement que les gaz sont dirigés dans un cylindre garni de substance catalytique et chauffé au rouge. Nous n'avons jamais rien entendu dire d'un résultat pratique de ce procédé.

II. — PURIFICATION.

La transformation totale, par une action catalytique, des gaz de grillage en acide sulfurique restait donc un problème insoluble après tout ce qu'on savait, soit au point de vue pratique, soit au point de vue théorique. Ce n'était pourtant guère que des considérations théoriques qui militaient en faveur de l'existence d'une solution lorsque j'entrepris cette tâche à la « Badische Anilin und Soda-Fabrik. »

Comme on le sait, à leur sortie des chambres de plomb, les gaz renferment encore environ 6 % d'oxygène. Si l'on ne modifiait pas le procédé de grillage, toute méthode catalytique utilisant les gaz de grillage devait également donner ce même excès d'oxygène. On ne comprenait donc pas comment la réaction pouvait, dans ces conditions, n'être pas quantitative. On étudia cette question par voie expérimentale en employant à dessein des gaz dilués. On se servait d'acide sulfureux additionné d'une forte quantité d'air et l'on put établir que la réaction ne cessait totalement, dans certaines conditions, que lorsque l'on était très près d'une transformation totale. Chose surprenante, on remarqua qu'une forte dilution des gaz était presque sans influence sur la transformation de l'acide sulfureux existant en acide sulfurique. Il semblait même que cette transformation devenait plus intense lorsque la dilution avait pour effet d'accroître la proportion d'oxygène par rapport à la quantité d'acide sulfureux.

Il était donc nécessaire d'instituer des expériences critiques pour vérifier les hypothèses admises sur l'influence de la dilution des gaz dans le procédé de contact.

On commença donc des expériences dans des conditions pratiques, c'est-à-dire sur les gaz de grillage mêmes.

Dans ce but, on installa une longue conduite de plomb amenant ces gaz au laboratoire directement depuis le four où l'on grillait les pyrites. Sa conduite servait de chambre à poussières et les gaz en sortaient purifiés de toutes les impuretés, cendres, poussières, etc., qu'ils entraînaient mécaniquement.

Le résultat obtenu fut très satisfaisant, presque aussi favorable qu'avec le mélange gazeux artificiel. On ne put constater, bien que les essais durassent plusieurs jours avec la même masse de contact, une diminution de l'activité de la substance catalytique. On pouvait donc, à bon droit, espérer transformer facilement ainsi les gaz de grillage en acide sulfurique d'une façon presque quantitative.

En conséquence, on reprit les essais sur une plus grande échelle. On se convainquit bientôt, cependant, que l'activité de la masse de contact ne se maintenait pas et cessait même complètement après un plus ou moins long usage. Et ce résultat restait le même, soit qu'on refroidit les gaz dans de longs canaux, qu'on les lavât à mainte reprise à l'acide sulfurique, ou qu'on les fit passer à travers des filtres constitués par du coke ou de l'amiant de façon à les obtenir aussi purs qu'il était techniquement possible. Il fallait donc avouer que les essais en grand avaient échoué.

Bien que notre confiance dans le résultat final fût sérieusement ébranlée par cet échec, nous reprîmes les expériences de laboratoire pour déterminer la cause de la rétrogradation lente mais manifeste de l'activité de la substance catalytique.

Ces essais montrèrent qu'il existe des substances qui, même en très faible proportion, influencent considérablement les propriétés catalytiques du platine. Parmi ces substances, il faut citer d'abord l'arsenic, puis le mercure et le phosphore (2). L'antimoine, le bismuth, le plomb, le fer et le zinc ainsi que d'autres substances qui se produisent lors du grillage, ne deviennent nuisibles que lorsque leur dépôt sur la masse de contact est devenu assez considérable pour en obstruer les pores. Mais l'action nuisible de l'arsenic est telle qu'il suffit d'une teneur de 1 à 2 % dans la masse pour que celle-ci devienne inactive. Ces recherches prouvent donc qu'en fait, il existe certains corps exerçant une action spécifique, « vénéneuse » pour ainsi dire sur l'activité de la masse de contact. Il s'agissait de savoir si malgré la purification qu'ils avaient subie, les gaz de grillage renfermaient encore quelque peu de ces corps.

On put prouver en effet que les vapeurs blanches non condensées d'acide sulfurique renfermaient principalement de l'arsenic.

Bien que la cause des insuccès fût ainsi déterminée, nous ne connaissions encore aucun moyen d'y remédier. A cette époque, la condensation complète de ces vapeurs blanches était considérée comme impossible, au dire des meilleurs praticiens (3).

(1) D. R. P. 22198.

(2) Une analyse plus exacte des faits a montré ensuite qu'il fallait rejeter sur sa teneur en arsenic l'action nuisible du phosphore.

(3) *Les appareils pour retenir les poussières et les vapeurs métalliques.* (Extrait du *Hüttenkunde* de Schnabel 1890, p. 500). Les procédés d'élimination des poussières et de condensation des vapeurs métalliques des gaz sont basés sur le refroidissement, la filtration, le lavage, les actions de surface, le ralentissement de la vitesse d'écoulement et les changements de direction du courant gazeux. On a aussi tenté d'employer l'électricité. Ces moyens isolés et leur combinaison n'ont pas permis jusqu'ici d'éliminer complètement ces composés des gaz de grillage. Il reste encore là un vaste champ ouvert à l'esprit des inventeurs.

Bien qu'après toutes ces pénibles recherches il ne restât qu'un bien faible espoir de réussite finale, on se remit avec un nouveau zèle au travail. Les causes nuisibles étant connues, il fallait arriver à purifier complètement les gaz de grillage de toute impureté, de façon à obtenir un mélange qui ne contint rien autre que de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'azote.

Pour atteindre ce but, on accumula essais sur essais à grand prix de travail, de patience et d'argent, et l'on peut dire sans vantardise que c'est là une des plus grosses difficultés de l'industrie qui a été résolue pour révolutionner l'industrie de l'acide sulfurique. L'espace nous manque pour entrer dans le détail des expériences. Il fallut, en tous cas, une attention toujours croissante pour être assuré, dans la marche en grand, qu'on avait bien réussi à obtenir la purification complète des gaz. La difficulté de la tâche provient surtout de ce qu'il faut lutter constamment contre un ennemi invisible et de ce que chaque erreur conduit, outre la diminution de rendement, à une détérioration notable du matériel installé. Le résultat de ces recherches fut qu'il est possible de purifier totalement les gaz de grillage de toute impureté lorsqu'on les soumet méthodiquement au refroidissement et à un contact intime avec de l'eau ou de l'acide sulfurique ⁽¹⁾. Il faut prolonger ce traitement jusqu'à ce que l'examen optique et chimique du gaz démontre qu'il est absolument exempt de toute impureté nuisible. Le mode suivant lequel on produit le contact intime du gaz et du liquide est indifférent pour le résultat final. C'est ainsi qu'on a employé avec succès, séparément ou combinés, les lavages intensifs et la filtration humide. Nous ne citerons que quelques-unes des difficultés qu'entraîne, en marche industrielle, l'introduction de la purification des gaz.

Pour arriver à un bon résultat, il faut refroidir les gaz lentement. Il est très remarquable et encore inexplicable que les vapeurs d'acide sulfurique se condensent beaucoup plus difficilement lorsque les gaz de grillage sont rapidement refroidis que lorsqu'ils le sont lentement.

Dans ce but, on se servit d'une longue canalisation en fer refroidie par l'air ambiant. D'après l'état de nos connaissances, cela ne pouvait exercer aucune influence fâcheuse sur la fabrication. L'acide renfermé dans les gaz de grillage renferme plus de 90 % H^2SO^4 lorsqu'on emploie des pyrites sèches. On pouvait donc s'attendre à ce que l'attaque du fer ne donnât naissance qu'à de l'acide sulfureux sans autre produit nuisible.

Or, bien que les gaz fussent absolument purs de toute impureté mécaniquement entraînée, à tel point qu'un essai optique, alors considéré comme suffisant, n'en indiquait pas trace — les gaz étaient, pour plus de sécurités, filtrés sur des étoffes mouillées, arrangées à la façon d'un filtre-pressé, — il n'en restait pas moins que la masse de contact perdait peu à peu son activité, très lentement, au bout d'un certain nombre de semaines ou de mois, mais nettement. Nouvelles recherches : la présence d'arsenic ne pouvait être constatée dans les gaz, elle le fut dans la substance catalytique devenue inactive. On arriva alors à la conviction que la cause de ces faits devait être les substances produites par l'attaque du tube de fer servant au refroidissement par l'acide sulfuré condensé. Il devint, en effet, de plus en plus certain qu'il se formait là un gaz arsénié, vraisemblablement de l'hydruure d'arsenic.

On combina donc l'appareil de façon que l'acide condensé ne pût jamais venir au contact du fer de la canalisation réfrigérante. A partir de ce moment, l'activité de la masse se maintint constante. Il faut donc qu'il se dégage de l'hydrogène — qui produit ensuite de l'hydrogène arsénié — lors de l'attaque du fer par l'acide sulfurique concentré.

On avait ainsi surmonté la plus grande difficulté dans l'application en grand du procédé de contact. Mais ce n'était pas la dernière qu'on dût rencontrer. En montant la méthode sur une plus grande échelle encore, il se produisit des troubles dans la purification des gaz. L'origine en était aussi énigmatique et inexplicable, au premier abord, que dans le cas que nous venons de signaler.

Lorsqu'on faisait marcher en plein les fours à griller les pyrites, il se formait chaque fois des vapeurs incondensables. On découvrit, après de longues recherches, qu'elles étaient dues à du soufre non comburé. Ce soufre, comme les vapeurs rapidement refroidies d'acide sulfurique, étaient très difficiles à condenser. Mais quelle pouvait être l'influence nuisible du soufre qui, par combustion dans le catalyseur, ne pouvait donner que des anhydrides sulfureux ou sulfuriques ? C'est que ce soufre aussi renferme toujours de l'arsenic. Il fallait donc aussi l'éliminer.

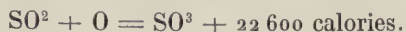
On trouva un remède radical en additionnant d'une matière convenable les gaz encore chauds provenant du grillage, de façon à assurer la combustion des dernières traces de soufre. On injecte de la vapeur d'eau, ce qui présente aussi d'autres avantages importants. L'acide concentré que renferment les gaz est ainsi dilué, il ne se condense plus dans le réfrigérant de fer et par conséquent ne donne plus lieu à la formation d'hydrogène arsénié. Il n'attaque pas non plus, en raison de sa dilution, le réfrigérant principal en plomb. En outre, en opérant ainsi, on évite la production de croûtes poussiéreuses dures qui, dans les canaux, donnent facilement lieu à des obstructions.

L'« Actiengesellschaft für Zink Industrie vormals Grillo et Schröder » a pris deux brevets ⁽²⁾ pour la régénération de la substance catalytique devenue inactive. Ces procédés sont basés sur ce point de vue qu'on ne peut purifier complètement les gaz. Une des méthodes consiste à employer des sels solubles comme support pour la substance, ce qui permet de récupérer le platine devenu inactif, l'autre traite de la régénération par le chlore gazeux.

III. — REFROIDISSEMENT.

Nous allons maintenant parler d'un autre principe important pour le procédé de contact : l'élimination de l'excès nuisible de chaleur de réaction.

Comme on le sait, la réaction qui donne naissance à l'anhydride sulfurique est exothermique et est exprimée par la réaction.



(1) D. R. P. 113933, juillet 1898.

(2) D. R. P. 115333.

Ce dégagement de chaleur considérable n'a pas jusqu'ici attiré l'attention des fabricants d'acide fumant. On trouve cependant, dans le « Handbuch der Soda Industrie » de Lunge, la description d'un procédé consistant à chauffer un mélange d'acide sulfureux pur et d'air à la température nécessaire

CATALYSEUR A REFROIDISSEMENT
PAR L'AIR

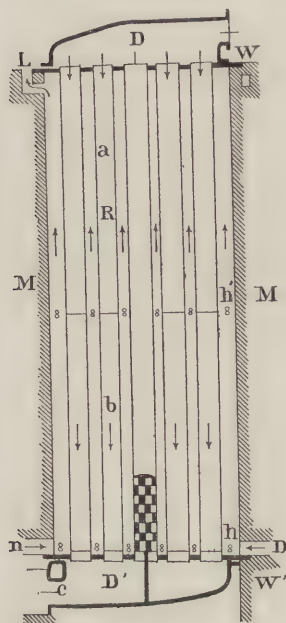


Fig. 1.

Pour utiliser ces catalyseurs il fallait procéder comme suit : L'appareil étant froid, au début, on le chauffait par les canaux h et h' . Puis dès que le catalyseur était en activité, on fermait l'orifice h et l'on dirigeait de l'air froid sur la masse de contact. On refroidit donc une partie de l'appareil tout en continuant à échauffer les gaz qui arrivent au contact de la substance active soit par l'air chaud qui s'élève, soit par le canal h' .

Comme on le voit, ce ne sont que les couches supérieures de la masse de contact qui atteignent la température du rouge. A mesure qu'ils progressent dans l'appareil, les gaz rencontrent des couches à une température de plus en plus favorable à une réaction complète.

Ce catalyseur, tel que nous venons de le décrire, a été employé pendant plusieurs années ; il présentait l'avantage qu'on pouvait observer directement le faisceau de tubes et suivre, même sans pyromètre, la marche de la température.

Des études ultérieures montrèrent que la quantité de chaleur qu'on peut éliminer sans diminuer le rendement sont telles qu'il est possible d'utiliser les gaz de grillage eux-mêmes comme agent de refroidissement. Il est donc possible d'employer l'excès de chaleur de réaction à réchauffer ces gaz. C'est sur ce principe qu'est basé l'appareil représenté par la figure 2 et dont diverses modifications sont brevetées ; un brevet des « Höchst Farbwerke (2) » décrit un autre mode d'utilisation de l'excès de chaleur, cela au moyen des gaz qui sortent du catalyseur.

Si nous considérons de plus près le procédé de refroidissement, nous constatons qu'il présente quatre avantages principaux :

1° On évite la surchauffe de l'appareil et on le maintient à une température telle qu'on puisse obtenir le rendement théoriquement le plus élevé, 96 à 98 % ;

2° La marche à froid empêche que les appareils, qui sont en fer, ne soient prématurément détruits par la chaleur ;

pour que se produise l'action catalytique. Le mélange gazeux est alors dirigé dans un catalyseur qu'il n'est pas besoin de chauffer mais qu'il faut protéger le plus possible du refroidissement et qui est rempli, comme un Deacon à chlore, de boules d'argile platinées. Mais il s'agissait, dans ce cas, d'un mélange riche en SO_2 (25 vol. % environ) et l'on n'en pouvait déduire aucune conclusion pour un mélange de teneur trois ou quatre fois plus faible. Au contraire, on considérait comme nécessaire, avec le mélange ordinaire, non seulement de protéger le catalyseur de tout refroidissement mais encore de le porter à la température du rouge brillant.

Les premiers catalyseurs que nous avons construits étaient, en conséquence, combinés à un appareil de chauffage. Pour économiser l'amiante platinée, on se servait de tubes verticaux pas trop larges, car on avait observé qu'on peut, dans ces tubes, disposer l'amiante beaucoup plus régulièrement que dans les tubes horizontaux ou les cornues. Le catalyseur était donc formé d'un faisceau de tubes en fer, assez étroits, remplis jusqu'à mi-hauteur de la substance active. La figure 1, empruntée à l'un de nos brevets, représente cet appareil.

On mit en marche ce catalyseur en le chauffant au rouge sombre et l'on put alors observer un fait surprenant : Lorsqu'au lieu de gaz chauds on faisait passer entre les tubes un courant d'air froid, non seulement on augmentait le rendement, mais encore on pouvait élever notablement la vitesse du courant gazeux traversant l'appareil. Cela se produisait donc lorsqu'on abaissait notablement la température du catalyseur.

Cette expérience nous fit comprendre quelle était la marche rationnelle (1) suivant laquelle il fallait régler le procédé, et ce mode de faire était exactement contraire à celui qu'on avait considéré jusque-là comme devant donner les meilleurs résultats. Il faut refroidir régulièrement les catalyseurs si l'on veut qu'ils produisent la quantité maxima d'acide en donnant le meilleur coefficient de transformation.

CATALYSEUR A REFROIDISSEMENT PAR LES
GAZ DE GRILLAGE

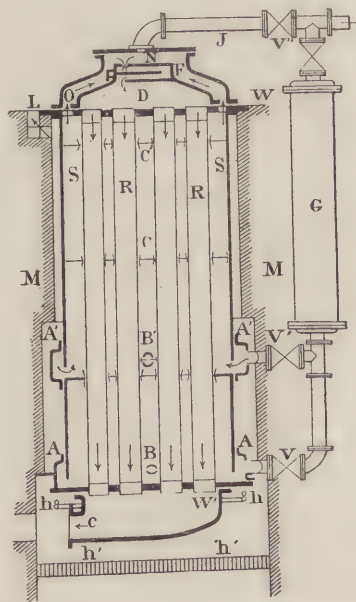


Fig. 2.

(1) D. R. P. 105876. — (2) D. R. P. 105876.

3° On évite la surchauffe de la masse de contact et on lui conserve ainsi, pendant des années, la même activité.

4° On élève la production de la masse de contact, et, par conséquent, de l'appareil; on envoie constamment de nouvelles quantités de gaz sur les couches supérieures de la substance active sans que la masse même de celle-ci soit surchauffée, réalisant ainsi la température la plus favorable pour obtenir la puissance de production maxima.

Lorsque le catalyseur est trop chaud, il n'est plus nécessaire, comme autrefois, de diminuer la vitesse du courant gazeux, mais on règle simplement la marche du refroidissement en faisant varier sa quantité ou sa température d'entrée dans le manchon réfrigérant, ou encore en déplaçant l'orifice même d'entrée.

Une autre caractéristique importante du nouveau procédé, c'est que la réaction s'accomplit sans qu'il soit nécessaire de faire naître une pression dans l'appareil. Comme nous l'avons dit, on avait cherché jadis, en se basant sur les considérations théoriques d'alors, à remédier à l'influence, qu'on croyait nuisible, des gaz indifférents en comprimant fortement les corps en réaction.

Mais cette influence est sans importance pratique, elle n'existe pas. Dans les conditions convenables, on obtient sans surpression la transformation presque totale de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique.

Ce fait a une grande importance pratique, car, pour lutter contre les chambres de plomb, il faut éviter toute complication.

D'autre part, pour que la marche de l'appareil soit rationnelle, il faut à tout prix forcer le gaz à traverser la masse active même afin qu'il arrive en contact intime avec elle. L'amiante platinée offre par elle-même trop peu de résistance pour qu'on puisse se passer d'un support solide qui pourrait présenter un obstacle sérieux au passage des gaz.

Il faut donc réduire à un minimum la pression dans la masse de contact, tout en ne laissant au gaz un passage qu'à travers cette masse. Il faut en même temps ne gêner en rien le refroidissement des tubes. Ces conditions sont réalisées très simplement dans l'appareil représenté par la fig. 1.

La masse de contact est étalée sur des tôles perforées enfilées sur un cylindre de fer.

Des bouts de tubes passant autour du cylindre, entre les plaques, empêchent qu'elles se compriment mutuellement. De la sorte le gaz n'a à surmonter que la résistance que la masse de contact présente à son passage, résistance excessivement faible du reste.

Ce mode de remplissage présente un autre avantage important : Tous les tubes peuvent être garnis d'une façon identique de sorte que, même si un appareil est composé d'un grand nombre de tubes, le courant gazeux se répartit entre eux d'une façon absolument régulière, leur résistance étant la même. On arrive ainsi à la marche la plus avantageuse.

IV. — ABSORPTION.

Déterminons maintenant quel est le meilleur procédé pour absorber l'anhydride sulfurique contenu dans les gaz.

Comme on le sait, l'anhydride sulfurique a beaucoup plus d'affinité⁽¹⁾ pour l'eau que pour l'acide sulfurique, ce que montrent, du reste, les tonalités thermiques des deux réactions.

La méthode la plus naturelle semblerait donc celle consistant à aligner une série d'absorbants renfermant de l'acide de plus en plus dilué à mesure qu'ils sont plus éloignés du catalyseur.

Contre toute vraisemblance, ce n'est pas ce procédé qui est le meilleur. Au contraire, on a beaucoup de difficulté à absorber totalement, par l'eau ou l'acide sulfurique dilué, l'anhydride sulfurique; il se dégage toujours des quantités importantes de vapeurs blanchâtres et difficiles à condenser. Il se produirait donc des pertes.

Or, nous avons observé que seul l'acide sulfurique à 97-99 % H_2SO_4 est susceptible d'absorber instantanément et complètement l'anhydride.

Comme on peut s'en rendre compte par le diagramme 1 qui représente ses propriétés, l'acide sulfurique offre une série de particularités à cette concentration qu'on pourrait nommer critique.

La courbe des points d'ébullition présente en cet endroit un maximum remarquable, tel qu'en distillant de l'acide plus dilué ou de l'acide plus concentré on tend également à obtenir dans la cornue de l'acide à 98 1/3 %. Cet acide passe alors constamment à 33° en distillant comme une substance pure.

De même la tension de vapeur, à 100° par exemple, est si faible, pour un acide de cette concentration, qu'on peut à peine la mesurer avec les instruments ordinaires.

C'est aussi pour cette concentration que la contraction est maxima; le poids spécifique est, en effet, plus élevé que celui des acides plus concentrés et des acides moins concentrés.

C'est également en ce point que la courbe des conductibilités électriques commence à s'élever pour atteindre un maximum de concentration correspondant au monohydrate.

C'est là aussi, dans une certaine mesure, que la passivité du fer commence à se manifester, ce qui est très important pour la durée des appareils.

La puissance d'absorption d'un acide de cette concentration est telle qu'on arrive, avec un seul appareil, à dépouiller entièrement de son anhydride un gaz circulant rapidement. Mais il faut maintenir l'acide à la concentration de 97 à 99 %. On opère simplement en ajoutant continuellement de l'eau ou de l'acide dilué et faisant écouler l'excès de liquide⁽²⁾.

(1) En dissolvant 1 kg. SO_3 dans une grande quantité d'eau on libère 500 calories, tandis qu'en dissolvant 1 kg. SO_3 dans une grande quantité d'acide sulfurique à 66° B $^{\circ}$, on ne libère que 300 cal. environ.

(2) Annonce de brevet, B. 28724.

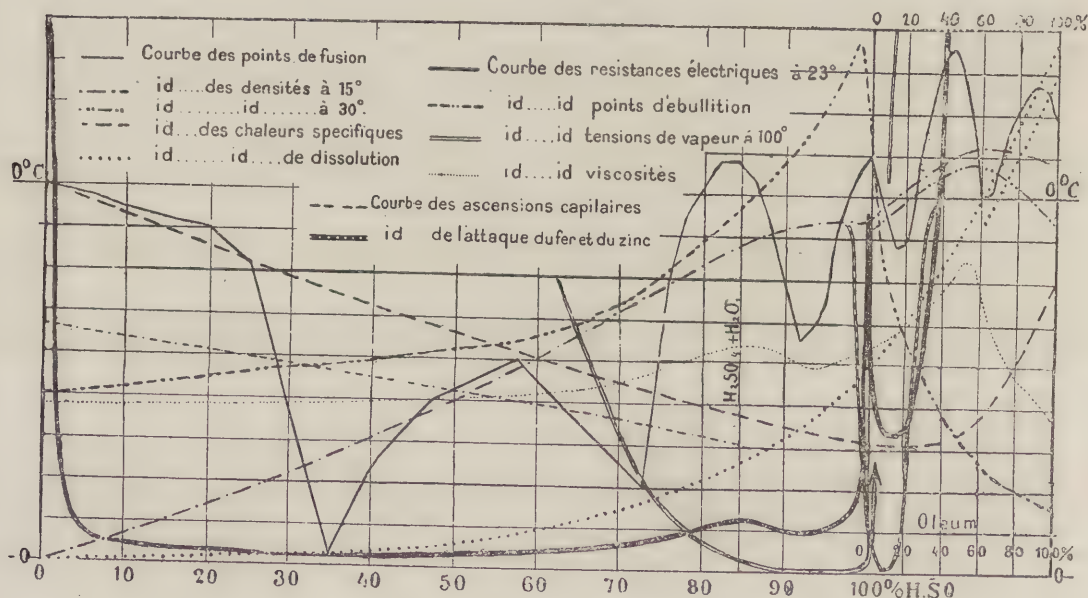
Pour préparer l'acide fumant, il faut donc employer plusieurs absorbeurs. Il se passe dans ce cas divers phénomènes de haut intérêt.

Si l'on peut très bien employer la fonte pour préparer l'acide hydraté, si ce matériel est très peu attaqué aux concentrations que nous venons d'indiquer, les récipients en fonte ne sont, par contre, pas utilisables pour l'acide fumant. Ils ne sont pas fortement attaqués, il est vrai, mais ils éclatent, ce qui est pire.

Les appareils de fonte éclatent tout à fait subitement, souvent avec bruit. Ce phénomène remarquable est dû à la diffusion de l'oleum dans les pores de la fonte. Il y commence son œuvre de destruction; sous l'influence réductrice du fer il se forme de l'anhydride sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, souvent même de l'acide carbonique aux dépens du carbone de la fonte. Tous ces gaz, dont la température critique est peu élevée, atteignent de hautes pressions à l'intérieur de la fonte. Lorsque l'on brise un morceau de fer ainsi attaqué, on reconnaît nettement l'odeur de SO^2 et de H_2S et l'on observe un dégagement gazeux si on plonge la fonte dans un liquide approprié.

Contrairement à ce qui se passe pour la fonte, le fer est assez fortement attaqué par l'acide fumant et l'oleum jusqu'à 27 % environ. Cette attaque doit, sans doute, trouver son explication dans la forte conductibilité électrique de ces acides.

En jetant un coup d'œil sur la courbe des conductibilités de l'acide sulfurique à ses diverses concentrations, on remarquera qu'elle présente un minimum assez aigu pour le monohydrate, puis atteint rapidement un maximum pour l'oleum à 10 à 15 % et finalement décroît de nouveau pour devenir rapidement infiniment faible. C'est à peu près de cette façon que varie l'affinité du fer pour l'acide, ainsi que cela ressort de l'examen des courbes du diagramme 1.



En pratique, le fer est donc tout à fait passif dans l'oleum à 27 % de SO^3 libre et l'on peut l'employer pour confectionner les appareils où l'on prépare les acides riches en anhydride. Ces appareils subsistent plusieurs années sans altération notable.

C'est sur ces observations que nous avons basé un procédé de préparation de l'acide fumant presque totalement exempt de fer ⁽¹⁾.

L'acide sulfurique présente encore une série de propriétés intéressantes à connaître, soit pour les industriels, soit pour les savants. Nous nous reporterons au diagramme 1 pour leur étude.

Comme l'a montré M. R. Weber dans son remarquable mémoire ⁽²⁾, l'anhydride pur est liquide à la température ordinaire, il fond à $17^\circ,7$. En l'additionnant d'eau on élève son point de fusion. La courbe représentative de cette propriété présente un maximum (27° environ) pour une teneur de 85 % SO^3 . Ces données ne se rapportent qu'aux mélanges récemment préparés. Lorsqu'on les abandonne quelque temps à eux-mêmes ils se polymérisent. Ils cessent alors de fondre pour se sublimer à plus haute température en donnant de nouveau les combinaisons primitives.

En continuant à hydrater l'anhydride, on abaisse son poids de fusion; l'oleum à 40-65 % fond entre 0° et 2° . En ajoutant encore de l'eau on relève de nouveau le point de fusion jusqu'au minimum de

(1) Annonce de brevet, B 28290.

(2) Le point de fusion indiqué par Weber ($14^\circ,8$) est invraisemblablement trop bas. Il est probable que, lors de la mesure, le réservoir du thermomètre n'était pas placé dans l'anhydride pendant sa solidification; or, ce composé présente facilement le phénomène de la surfusion.

36° qui correspond à l'acide pyrosulfurique $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{SO}^3$. Cette concentration est encore intéressante par le fait qu'elle correspond à un maximum de la densité et de la viscosité et à un coude brusque de la courbe des ascensions capillaires.

En continuant à diluer l'acide, on arrive aux oleums qui corrodent le fer et l'on observe un minimum du point de fusion à -12° . De nouveau le sens des courbes de conductibilité, d'attaque des métaux et des points de fusion est le même. La courbe s'élève de nouveau pour atteindre à $+10^\circ$ un maximum de point de fusion correspondant au monohydrate. La courbe représentative s'abaisse ensuite rapidement et passe au minimum -35° correspondant à l'acide $12\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$, l'acide à 66° B^e du commerce; elle remonte au maximum $+8^\circ$ pour l'hydrate $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ et descend ensuite au-dessous de -50° , de là elle ne s'élève qu'à partir de l'acide à 30 % H^2SO^4 et, depuis l'acide à 20 % H^2SO^4 atteint en ligne presque droite la température 0° . D'après Philo il existerait aussi un maximum pour $\text{H}^2\text{SO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$.

Il est à remarquer que chaque maximum de la courbe des points de fusion correspond à un hydrate défini qui tend toujours plus à cristalliser seul, tandis que les minima correspondent à des mélanges d'hydrates voisins qui se séparent par cristallisation. Si l'on étudie les cristaux formés entre deux maxima, on observe que leur composition est celle des cristaux formés au maximum voisin. C'est sur ce phénomène que Lunge a basé son célèbre procédé pour la préparation du monohydrate (1). On pourrait de même, si cela présentait quelque intérêt, préparer tous les hydrates correspondant aux divers maxima.

L'allure de la courbe des chaleurs spécifiques est également remarquable. Elle décroît constamment, depuis les acides dilués jusqu'à l'oleum à 20 % et remonte ensuite pour atteindre le maximum 0,77 pour l'anhydride pur.

Par contre, la courbe représentative des chaleurs de dissolution de SO^3 et de H^2SO^4 dans une grande quantité d'eau décroît constamment, ce qui semble prouver que la formation des divers hydrates ne donne lieu à aucune tonalité thermique.

La courbe des vitesses d'écoulement de volumes égaux est particulière : l'eau pure et l'anhydride pur ont même viscosité. Signalons le plus haut maximum qui correspond à la plus forte densité et un maximum moins élevé pour l'hydrate $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$.

Les ascensions capillaires diminuent lorsque la concentration en H^2SO^4 augmente, mais il existe aussi deux maxima coïncidant avec ceux que nous venons de signaler.

Comme on le voit, la diversité des propriétés de l'acide sulfurique de concentration variable est telle qu'on peut à bon droit le signaler comme exemple.

Les phénomènes de cristallisation sont un exemple parfait dans l'étude des solutions eutectiques. On peut grouper, d'une façon aussi heureuse au point de vue technique qu'au point de vue théorique, les variations de la conductibilité électrique, celles de l'attaque des métaux ainsi que celles du volume spécifique.

On peut baser, sur plusieurs de ces propriétés, des méthodes d'analyse permettant de déterminer, sans balance, la teneur en anhydride libre ou combiné, dans des cas où le poids spécifique n'est d'aucune utilité.

V. — THÉORIE DU PROCÉDÉ DE CONTACT.

Nous allons maintenant étudier plus en détail le procédé de contact lui-même et nous allons tout d'abord examiner quelques expériences fondamentales.

Considérons la marche de la réaction lorsqu'on utilise un gaz de grillage qui, outre l'azote, renferme de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux en proportions équivalentes. Dans les conditions les plus diverses de température et de vitesse du courant gazeux, la transformation du SO^2 en SO^3 n'est jamais totale. La marche de cette réaction est indiquée par les courbes S et S' du diagramme 2. On voit que, suivant la vitesse des gaz, la transformation atteint un maximum de 77-78 % ou de 90-91 % du SO^2 total. Le mélange pur $\text{SO}^2 + \text{O}$ se comporte de même, on ne peut arriver à la transformation totale (courbe S').

Mais si l'on choisit un mélange gazeux tel que de l'anhydride sulfureux avec un excès d'oxygène, on arrive à éliminer totalement, à l'état d'anhydride sulfurique, celui des deux composants qui est en moindre proportion, cela grâce à l'action de masse de l'autre composant.

Tout procédé catalytique de fabrication de l'acide sulfurique marchera donc d'autant mieux que, proportionnellement à l'anhydride sulfureux, les gaz renfermeront un plus grand excès d'oxygène. La proportion d'azote est indifférente pour la marche de la réaction (2).

Considérons maintenant les gaz des fours à pyrite tels qu'on les obtient dans l'industrie : Ils renferment de l'oxygène et de l'anhydride sulfurique approximativement dans le rapport $3\text{O}^2 : 2\text{SO}^2$, ce qui correspond à la composition : 7 vol. SO^2 , 12 vol. O^2 et 83 vol. Az^2 . Faisons circuler ce mélange gazeux dans un tube en porcelaine, vide et uniformément chauffé, nous observerons, à certaines températures, la formation d'une faible quantité d'anhydride sulfurique.

Ce résultat est schématisé par la courbe P du diagramme 2.

Remplissons maintenant le tube de porcelaine d'une substance de contact à base de platine, d'amiante platinée, par exemple, et faisons y circuler les gaz en le portant à divers températures (3). C'est déjà

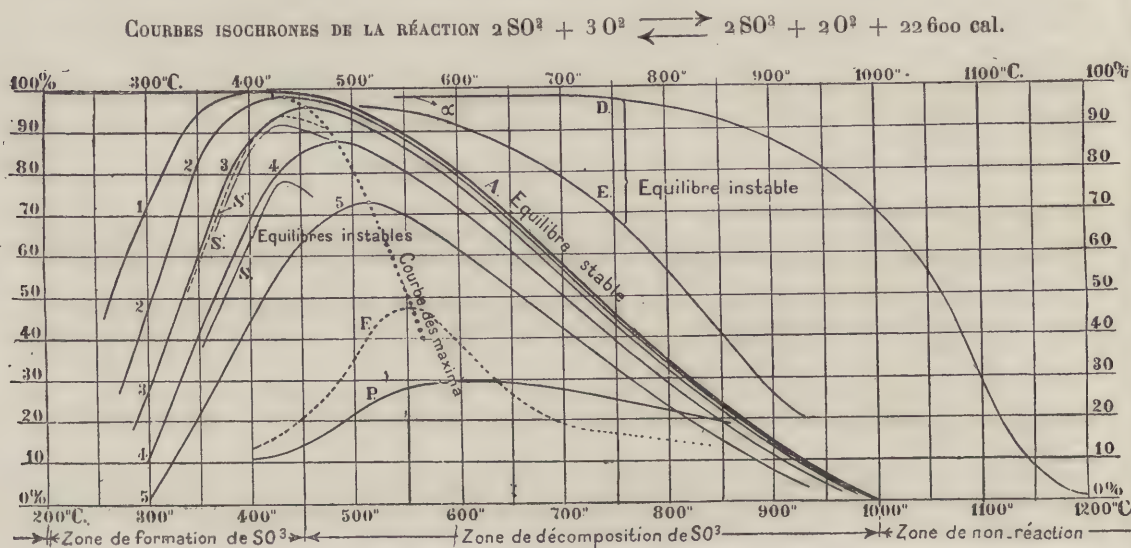
(1) D. R. P. 24402.

(2) La formule $n\text{O}^2 + \text{O} = \text{SO}^3$ ne correspond donc pas aux faits, il faudrait écrire $2\text{SO}^2 + n\text{O}^2 = \text{SO}^3 + (n-1)\text{O}^2$, dans laquelle n ne peut être inférieur à 2.

(3) Pour une expérience de ce genre, on choisit de l'amiante renfermant 5 à 10 % de platine, de façon à avoir 1/2 grammes, environ, de platine dans une des moitiés du tube, l'autre moitié reste vide et sert à chauffer les gaz. Dans l'expérience analogue, faite avec des résidus frais de grillage de pyrites de Rio-Tinto (courbe F), on a employé 150 grammes de résidus.

un peu au-dessus de 200° qu'on observe les premières traces de SO^3 . Au fur et à mesure que la température s'élève, la vitesse de la réaction grandit rapidement, de sorte qu'à 380° ou 400° presque tout l'anhydride sulfureux se transforme en anhydride sulfurique. De 400° à 430°, la quantité transformée reste à peu près constante, égale aux 98-99 % du SO^2 total. Mais, à température plus élevée, il se forme une décomposition très nette de l'anhydride sulfurique ; la courbe redescend mais elle est moins inclinée que la branche ascendante. Vers 700° ou 750°, 50 à 60 % du SO^2 total sont encore transformés en SO^3 et, vers 1 000°, la courbe coupe l'axe des abscisses : à cette température l'anhydride sulfureux et l'oxygène ne réagissent plus l'un sur l'autre.

Répetons maintenant cette expérience en diminuant la quantité de substance catalytique, ou, ce qui revient au même, en augmentant la vitesse de circulation du gaz. Nous obtenons la série des courbes figuratives 1, 2, 3, 4, 5. Les portions à gauche et à droite du maximum ont un aspect tout différent. Tandis que les branches ascendantes, correspondant à la formation de SO^3 , sont légèrement divergentes mais à peu près parallèles, les branches descendantes, de décomposition, convergent pour atteindre toutes à peu près à la même température, de 900 à 1 000°, l'axe des abscisses.



Courbe 1. — Contact avec le platine ; courant de 500 centimètres cubes à la minute.

Courbe 2. — " " " 1 000 " " "

Courbe 3. — " " " 2 500 " " "

Courbe 4. — " " " 7 500 " " "

Courbe 5. — " " " 30 000 " " "

Courbe SS'. — Gaz de grillage renfermant O^2 et SO^2 en proportions équivalentes.

Courbe S''. — Mélange pur " " " " "

Courbe E. — Contact avec résidus de grillage (Fe^2O^3 , CuO).

Courbe P. — Contact avec fragments de porcelaines ; 500 centimètres cubes par minute.

Courbe F. — SO^2 en contact avec fragments de porcelaines ; 500 centimètres cubes par minute.

Courbe D. — SO^2 dans un tube de porcelaine vide ; 500 centimètres cubes par minute.

En considérant la situation du maximum de chaque courbe, nous pourrions remarquer qu'il se déplace du côté des hautes températures à mesure que la quantité de substance catalytique diminue. En même temps, la fraction de SO^2 transformée en SO^3 décroît notablement. Si l'on réunit les maxima par une courbe, celle-ci tend asymptotiquement, à gauche, vers la transformation maxima possible, 100 % du SO^2 présent, tandis qu'à droite elle tend vers un point voisin de 600°, sur l'axe des abscisses.

La réunion toujours plus intime des courbes de décomposition montre que la dissociation de l'anhydride sulfurique devient, à mesure que la température s'élève, de plus en plus indépendante de la quantité de substance de contact et, de plus en plus, une fonction de la température seule.

On peut vérifier la rectitude de cette supposition en répétant l'expérience sans faire intervenir le platine, mais il faut préalablement amener le mélange gazeux à un état voisin de la transformation totale du SO^2 en SO^3 .

Cette expérience fut faite et donna le résultat surprenant représenté par la courbe D. Cette courbe est, comme on le voit, reportée à plusieurs centaines de degrés à la droite des précédentes. Elle ne commence à descendre rapidement que vers 800° ou 900°, sans couper l'axe des abscisses à la température maxima atteinte lors de l'expérience.

Il est donc prouvé qu'en l'absence de substance catalytique, l'anhydride sulfurique est très stable aux hautes températures.

Mais c'est là un équilibre instable qui, par introduction d'une substance de contact quelconque, est rompu pour restituer l'équilibre stable. C'est ce que montre la courbe E intermédiaire entre D et A. Cette courbe figure une expérience effectuée dans les mêmes conditions que la précédente, à cette différence près que le tube était garni de fragments de porcelaine. Ce phénomène est analogue aux phénomènes de surfusion et de surchauffe. A ces hautes températures, la porcelaine et d'autres corps sont donc des substances catalytiques, au même titre que le platine.

Il n'en reste pas moins très remarquables qu'il puisse se produire un pareil retard d'équilibre à d'aussi hautes températures.

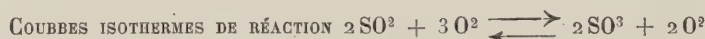
Comme nous l'avons vu d'après les courbes 1, 2, 3, 4, 5, la réaction de formation dépend de la durée de contact du gaz et de la substance catalytique.

Pour étudier la vitesse de formation, nous établirons maintenant des courbes représentant ces vitesses à température constante et à durée de contact variable. Nous porterons en abscisses la durée de contact ou, ce qui revient au même, la quantité de platine et en ordonnées la fraction du SO^2 total transformée en SO^3 .

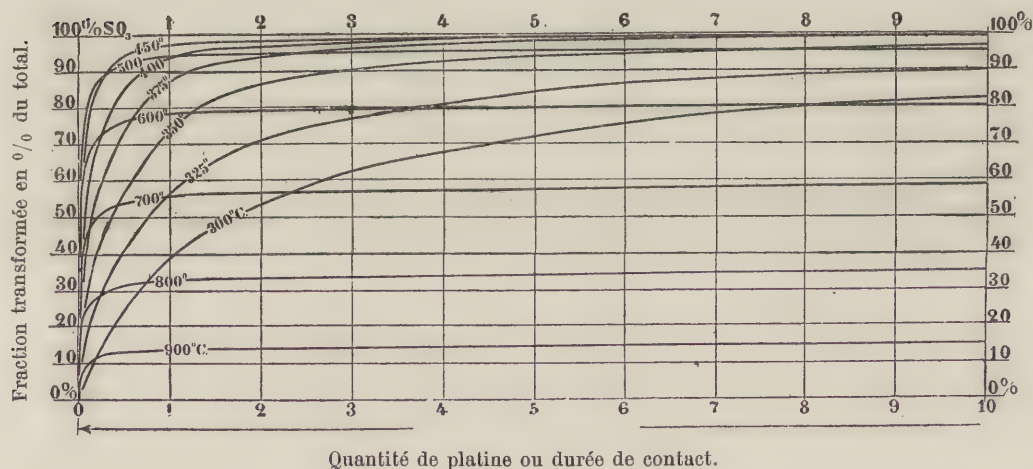
On obtient ainsi le diagramme 3 ci-dessous, duquel on déduit immédiatement quelle est la durée de contact ou la quantité de platine à employer pour obtenir la transformation d'une fraction donnée du SO^2 total à une température déterminée.

En étudiant la marche de ces courbes, nous voyons que, partant de l'origine, elles deviennent asymptotiques à l'axe des abscisses en atteignant un maximum qui dépend de la température.

Plus la température est élevée, plus la courbure est prononcée. De plus, la vitesse initiale de transformation est telle que, pour les températures élevées, l'origine de la courbe coïncide presque avec l'axe des Y.



Vitesse de réaction



Le premier contact des gaz des fours à pyrites avec la substance catalytique doit donc être accompagnée d'une très vive réaction. C'est ainsi qu'il se produit directement la forte élévation de température des premières particules de la masse de contact qui, suivant le mode de réfrigération extérieure, peuvent atteindre le rouge vif.

Il résulte aussi de l'allure de ces courbes qu'on rendait autrefois impossible la transformation totale du SO^2 en chauffant le catalyseur au rouge et que ce n'est que l'anhydride sulfurique qui exerce une influence retardatrice sur la réaction.

Comme résultat important de ces expériences, nous avons donc obtenu une limite entre les équilibres stables et instables. Cette ligne sépare en deux parties tout le champ des températures.

La zone inférieure à 200° et supérieure à 900° – 1000° , peut être considérée comme impropre à toute réaction, au sens pratique du mot. Entre 200° et 450° c'est la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux qui est prépondérante. A partir de cette température limite la vitesse de décomposition de l'anhydride sulfurique augmente rapidement.

On peut aussi tirer de ces expériences des conclusions importantes au point de vue technique. En effet, si la courbe limite A (diagr. 2) n'a été obtenue que pour un mélange gazeux déterminé, les variations qui peuvent se présenter en pratique n'auront pas une grande influence sur sa position.

Il est clair que la position de cette courbe est, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique, indépendante de la nature de la substance de contact. Il en résulte que seules les substances de contact qui ont leur efficacité maximum à 50° environ, seront susceptibles d'amener, en une opération unique, la transformation à peu près totale de l'anhydride sulfureux mis en œuvres. Toutes les substances de contact dont l'efficacité maximum ne correspond pas à cette température seront inca-

300 L'ACIDE SULFURIQUE ET SA FABRICATION PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT

pables de provoquer l'oxydation complète, quelle que soit la durée du contact entre ces substances et les gaz.

Or, jusqu'à présent, il n'existe qu'une substance qui remplisse ces conditions, c'est le platine et l'on ne peut même pas le remplacer avec succès par d'autres métaux de son groupe.

Pour terminer, j'indiquerai le développement qu'a pris, à la « Badische Anilin-und Soda-Fabrik », la fabrication de l'acide sulfurique par le nouveau procédé. La production annuelle de cette usine a été la suivante :

En 1888.	18 500 tonnes
En 1894.	39 000 »
En 1899.	89 600 »
En 1900.	116 000 »

Cette œuvre eut été trop considérable pour les forces d'un homme ; il a fallu, pour l'accomplir, les ressources d'une fabrique comme celle-ci, les vues élevées d'un Henri Brunck, l'expérience d'un Gustave Jacobson, l'aide éclairée d'ingénieurs, mais aussi le résultat acquis est-il à l'honneur de l'industrie allemande.

Partie expérimentale.

I. — DÉTERMINATION DES POINTS DE FUSION.

Pour déterminer les points de fusion, on plaçait dans un mélange réfrigérant une éprouvette renfermant l'acide à étudier et l'on plongeait dans celui-ci le réservoir d'un thermomètre gradué en 1/10 de degré.

On observait d'abord la température la plus basse à laquelle l'acide pouvait être maintenu en agitation sans qu'il se figeât (sursfusion). Dès que se formaient les premiers cristaux, on sortait l'éprouvette du mélange réfrigérant, sans cesser d'agiter l'acide, et l'on notait la température maximum indiquée par le thermomètre pendant la cristallisation (température de fusion). On laissait alors le liquide s'échauffer lentement et l'on observait le point de fusion des derniers cristaux.

Température de fusion de l'acide sulfurique et de l'oleum de 0 à 100 % SO³

Acide sulfurique						Oleum	
SO ³ total %	Température de fusion	SO ³ total %	Température de fusion	SO ³ total %	Températ. de fusion	SO ³ libre %	Température de fusion
1	— 0° 6	23	— 40° 1	80	+ 3° 0	0	+ 10° 0
2	— 1° 0	—	} au dessous de }	81	+ 7° 0	5	+ 3° 5
3	— 1° 7	—		81,63	+ 10° 0	10	— 4° 8
4	— 2° 0	61		82	+ 8° 2	15	— 11° 2
5	— 2° 7	62	— 20° 0	83	— 0° 8	20	— 11° 0
6	— 3° 6	63	— 11° 5	84	— 9° 2	25	— 0° 6
7	— 4° 4	64	— 4° 8	85	— 11° 0	30	+ 15° 2
8	— 5° 3	65	— 4° 2	86	— 2° 2	35	+ 26° 0
9	— 6° 0	66	+ 1° 2	87	+ 13° 5	40	+ 33° 8
10	— 6° 7	67	+ 8° 0	88	+ 26° 0	45	+ 34° 8
11	— 7° 2	68	+ 8° 0	89	+ 34° 2	50	+ 28° 5
12	— 7° 9	69	+ 7° 0	90	+ 34° 2	55	+ 18° 4
13	— 8° 2	70	+ 4° 0	91	+ 25° 8	60	+ 0° 7
14	— 9° 0	71	— 1° 0	92	+ 14° 2	65	+ 0° 8
15	— 9° 3	72	— 7° 2	93	+ 0° 8	70	+ 9° 0
16	— 9° 8	73	— 16° 2	94	+ 4° 5	75	+ 17° 2
17	— 11° 4	74	— 25° 0	95	+ 14° 8	80	+ 22° 0 (1)
18	— 13° 2	75	— 34° 0	96	+ 20° 3	85	+ 33° 0 (27° 0)
19	— 15° 2	76	— 32° 0	97	+ 29° 2	90	+ 34° 0 (27° 7)
20	— 17° 1	77	— 28° 2	98	+ 33° 8	95	+ 36° 0 (26° 0)
21	— 22° 5	78	— 16° 5	99	+ 36° 0	100	+ 40° 0 (17° 7)
22	— 31° 0	79	— 5° 2	100	+ 40° 0		

II. — DENSITÉS (2).

Méthode : Détermination du poids d'un ballon d'un demi litre de capacité, à col étroit, rempli d'acide. Le volume a été déterminé d'après le poids d'eau à 15° contenu dans le ballon. Les pesées ont été faites avec des poids de laiton et n'ont pas été ramenées au vide (3).

(1) Les chiffres entre parenthèses se rapportent à l'oleum fraîchement préparé et non encore polymérisé.
(2) V. aussi LUNGE und ISLER ; HANDBUCH VON LUNGE, 1893, p. 107 ; KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.* 17, p. 60.
(3) MM. SEITZ et SLAMA m'ont prêté leur concours pour ces déterminations.

Poids spécifique à 35°, de l'acide sulfurique fumant

SO ³ total %	SO ³ libre %	Densité	SO ³ total %	SO ³ libre %	Densité
81,63	0	1,8186	91,18	52	1,9749
81,99	2	1,8270	91,55	54	1,9760
82,36	4	1,8360	91,91	56	1,9772
82,73	6	1,8425	92,28	58	1,9754
83,09	8	1,8498	92,65	60	1,9738
83,46	10	1,8565	93,02	62	1,9709
83,82	12	1,8527	93,38	64	1,9672
84,20	14	1,8692	93,75	66	1,9636
84,56	16	1,8756	94,11	68	1,9600
84,92	18	1,8830	94,48	70	1,9564
85,30	20	1,8919	94,85	72	1,9502
85,66	22	1,9020	95,21	74	1,9442
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,40	26	1,9158	95,95	78	1,9315
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	96,69	82	1,9183
87,50	32	1,9338	97,05	84	1,9115
87,87	34	1,9405	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	97,78	88	1,8980
88,60	38	1,9534	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	98,53	92	1,8800
89,33	42	1,9612	98,90	94	1,8712
89,70	44	1,9643	99,26	96	1,8605
90,07	46	1,9672	99,63	98	1,8488
90,44	48	1,9702	100,00	100	1,8370
90,81	50	1,9733			

Poids spécifique de l'acide concentré et de l'acide fumant à 15° et 45°

H ² SO ⁴ %	SO ³ total %	SO ³ libre %	Densité à 15°	Densité à 45°
95,98	78,35	—	1,8418	—
95,68	78,92	—	1,8429	—
96,99	79,18	—	1,8431	—
97,66	78,72	—	1,8434	—
98,65	80,53	—	1,8403	—
99,40	81,14	—	1,8388	—
99,77	81,44	—	1,8418	—
100,00	81,63	0,0	1,8500	1,822
—	83,46	10,0	1,888	1,858
—	85,30	20,0	1,920	1,887
—	81,14	30,0	1,957	1,920
—	88,97	40,0	1,979	1,945
—	90,81	50,0	2,009	1,964
—	92,65	60,0	2,020	1,959
—	94,48	70,0	2,018	1,942
—	96,32	80,0	2,008	1,890
—	98,16	90,0	1,990	1,864
—	100,00	100,0	1,984	1,814

III. — CHALEURS SPÉCIFIQUES

Méthode : Comme calorimètre on employait un récipient en zinc, thermiquement isolé et renfermant 2 kilogrammes d'eau à la température ordinaire. On versait 1 kilogramme d'acide sulfurique dans un ballon de verre, on l'échauffait un peu au-dessus de 35°, puis en l'agitant on le laissait refroidir jusqu'à 35° (température lue sur un thermomètre divisé en 1°/10). On portait ensuite rapidement le ballon dans le calorimètre, on le laissait refroidir jusqu'à 25° et on l'enlevait. On mesurait les températures du calorimètre avec un thermomètre de Beckmann divisé en 1°/100, et dont l'échelle avait été vérifiée.

La valeur trouvée était ensuite corrigée de la valeur en eau du ballon de verre et de la partie utilisée du calorimètre.

Exemple : 1 kilogramme d'oleum à 70 % SO³ a été refroidi de 35° à 25° dans 2 kilogrammes d'eau.

302 L'ACIDE SULFURIQUE ET SA FABRICATION PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT

Quatre essais ont donné :

	2°,41	
	2°,41	
	2°,41	
	2°,42	
Moyenne.	2°,4125	soit 4,825 cal.
Correction pour le calorimètre		+ 0,045
» pour le ballon de verre		— 0,1500
Chaleur spécifique		4,72 cal. entre 35 et 25°

Valeurs observées

SO ³ libre °/o	SO ³ total °/o	Chaleur spécifique	SO ³ libre °/o	SO ³ total °/o	Chaleur spécifique
76,8	—	0,3691	91	51,00	0,370
78,4	—	0,3574	92	56,45	0,400
80	—	0,350	93	61,89	0,425
80,0	—	0,3574	93,3	63,5	0,4325
81,5	—	0,3478	94	67,34	0,455
82	2,0	0,345	94,64	70,6	0,4730
83,46	10,0	0,3417	95	72,78	0,495
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
85,48	20,95	0,3391	96,52	81,0	0,5598
86	23,78	0,340	97	83,67	0,590
87,13	29,74	0,3392	97,99	88,6	0,6526
88	34,67	0,350	98	89,12	0,650
88,75	38,75	0,3498	99	94,56	0,710
90	45,56	0,360	99,8	98,9	0,7413
90,1	46,1	0,3599	100	100,0	0,770
99,73	49,4	0,3660			

IV. — CHALEURS DE DISSOLUTION.

Méthode : On utilisait un calorimètre constitué par un ballon de verre de 8 litres environ de capacité, thermiquement isolé dans une caisse de tôle où il était enfoui jusqu'au col. Le ballon renfermait 5 à 6 kilogrammes d'eau à la température de 18°-22°. Le calorimètre tout entier était disposé de façon à pouvoir être agité. Pour effectuer une mesure, on employait 14 à 15 grammes d'acide qu'on pesait dans une boule en verre mince munie de deux tubes capillaires. On brisait les tubes capillaires et on faisait couler rapidement l'acide en dessous de la surface de l'eau en employant, le cas échéant, l'air comprimé sec. On brisait enfin la boule et les tubes capillaires et on en jetait les fragments dans le calorimètre. On agitait alors l'appareil et l'on notait, à l'aide d'un thermomètre de Beckmann divisé en $\frac{1}{100}$ de degré, la température maximum que prenait l'eau du calorimètre. On corrigeait la valeur trouvée de la valeur en eau du calorimètre et du thermomètre.

Les pesées n'ont pas été ramenées au vide, la correction qui en serait résultée étant inférieure au $\frac{1}{10}$ de l'erreur d'expérience.

La mesure était répétée une seconde fois pour chaque acide.

Exemple : 1° 40,247 gr. d'oleum à 91,07 % SO³ libre = 51,38 % SO³ total.
2° 43,758 gr. — — — — —

	1°	2°
Élévation de température du calorimètre renfermant 5 kilogrammes d'eau	2°,610	2°,835
Calories mesurées	13,050	14,175
Valeur en eau du caliromètre.	+ 0,155	+ 0,1647
	13,205	14,3397
Calories dégagées par 2 kilogramme d'acide.	328,09	327,70
Valeur admise		327,895

Dans la détermination des chaleurs de dissolution des oleums solides mais qui ne cristallisent qu'au dessous de la température ordinaire, on a naturellement tenu compte de la perte de chaleur qui résulte, de ce chef, dans le calorimètre.

On a aussi effectué des déterminations en grand. On plaçait 400 kilogrammes d'eau dans un tonneau de bois de 500 litres de capacité, fermé par un couvercle en bois. La température de l'eau, après qu'on avait bien agité le liquide avec un agitateur en bois, restait constante pendant excessivement longtemps. On laissait alors couler dans le tonneau 1 à 2 kilogrammes d'acide et l'on mesurait l'élévation de température avec un thermomètre de Beckmann au $\frac{1}{100}$.

Les résultats des deux méthodes sont très concordants, aussi ne les a-t-on pas donnés séparément. Mais il faut observer que l'opération en grand est beaucoup plus simple et, si la balance est suffisamment exacte, aussi précise que la mesure au calorimètre ordinaire.

L'ACIDE SULFURIQUE ET SA FABRICATION PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT 303

Valeurs observées pour l'oleum liquide

H ² SO ⁴ %	SO ³ %	SO ³ % libre	Calories
50,32	41,07	—	40,45
60,18	49,12	—	65,46
63,86	52,13	—	79,05
70,24	57,33	—	110,05
73,76	60,21	—	132,3
76,86	62,74	—	151,4
79,41	64,82	—	171,7
99,80	81,62	0,0	194,06
—	83,49	10,12	221,4
—	85,26	19,75	245,27
—	87,31	30,91	277,6
—	89,08	40,55	299,05
—	91,05	51,28	327,9
—	92,67	60,10	361,4
—	94,72	71,26	393,6
—	96,62	81,60	433,5
—	98,48	97,81	470,6
—	99,64	99,48	491,1

Valeurs observées pour l'oleum solide

SO ³ total %	SO ³ libre %	Calories	SO ³ total %	SO ³ libre %	Calories
89,4	42,3	271,0	96,28	79,75	408,8
90,73	49,53	303,2	96,14	97,32	436,1
92,5	59,2	330,4	99,54	99,34	481,4
94,5	70,1	369,2	99,84	99,77	486,0

Chaleurs de dissolution de l'acide sulfurique et de l'oleum, interpolées graphiquement

Acide sulfurique			Oleum			
SO ³ %	H ² SO ⁴ %	Calories	SO ³ %	SO ³ libre %	Calories	Chaleur de dissolution de l'oleum solide Calories
50	61,25	39	82	2,0	199	—
51	62,48	41	83	7,5	210	—
52	63,70	44	84	12,9	223,5	—
53	64,93	46,5	85	18,3	237,5	—
54	66,15	49	86	23,8	250	—
55	67,38	51,5	87	29,2	265	—
56	68,60	54	88	34,7	278	—
57	69,83	57	89	40,1	292	—
58	71,05	59	90	45,6	308	286
59	72,28	62	91	51,0	325	304
60	73,50	65,5	92	56,4	344	322
61	74,73	68	93	61,9	363	340
62	75,95	72	94	67,3	381	360
63	77,18	75	95	72,8	401	380
64	78,40	79	96	78,3	421	402
65	79,63	83,3	97	83,7	442	423
66	80,85	88	98	89,1	465	442
67	82,08	93	99	94,6	490	463
68	83,30	98	100	100,0	515	486
69	84,53	103	—	—	—	—
70	85,75	108	—	—	—	—
71	86,98	113	—	—	—	—
72	88,20	119	—	—	—	—
73	89,43	126	—	—	—	—
74	90,65	133	—	—	—	—
75	91,88	139	—	—	—	—
76	93,10	146	—	—	—	—
77	94,33	152	—	—	—	—
78	95,55	160	—	—	—	—
79	96,78	168	—	—	—	—
80	98,00	178	—	—	—	—
81	99,33	188	—	—	—	—
81,63	100,00	193	—	—	—	—

V. — RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE.

Les mesures de résistance électrique ont été mesurées avec le dispositif ordinaire du pont de Wheatstone, en employant un courant alternatif et le téléphone. La cuve elle-même était en verre, elle était munie de deux électrodes circulaires en platine platiné, de 4 centimètres de diamètre et distantes l'une de l'autre de 1 centimètre. Pour vider et laver facilement cet appareil, on l'a muni d'un robinet à sa base. La distance des électrodes était maintenue invariable grâce à deux fils de platine soudés chacun, d'une part à une électrode, d'autre part à l'extrémité d'un tube de verre en U.

Pour le monohydrate nous avons trouvé une petite différence avec les valeurs de Kohlrausch (1). Nous avons observé un maximum à 99,9 — 99,95 % H^2SO^4 tandis que ce savant l'indique à 99,74 — 99,75 % H^2SO^4 . Nous avons employé l'acide le plus pur qu'on puisse préparer à partir de l'anhydride sulfurique gazeux.

Pour le reste, nos résultats coïncident avec ceux de Kohlrausch mais nous avons étendu les mesures jusqu'à l'anhydride pur. Les déterminations ont été effectuées en commun avec M. Bazlen.

Résistance électrique de l'acide sulfurique à 25°

SO^3 %	H^2SO^4 %	Ohms	SO^3 %	H^2SO^4 %	Ohms	SO^3 %	H^2SO^4 %	Ohms
40,19	49,23	0,235	69,12	84,68	0,76 Max.	80,22	98,27	1,10
48,80	59,79	0,29	70,23	86,03	0,745	80,98	99,21	1,95
53,27	65,14	0,345	70,84	86,79	0,74	81,27	99,55	2,2
57,54	70,55	0,43	73,4	89,92	0,705 } Min.	81,345	99,64	2,7
60,28	73,85	0,475	75,1	92,01	0,70	81,425	99,74	3,5
61,07	74,82	0,525	76,73	94,0	0,72	81,455	99,78	4,2
64,00	78,4	0,60	78,45	96,11	0,795	81,53	99,87	5,7
65,14	79,8	0,67	78,52	96,2	0,79	81,535	99,88	5,7
67,04	82,14	0,74	79,55	97,46	0,80	81,59	99,95	7,45 } Max.
68,53	83,97	0,75 Max.						

Résistance électrique de l'oleum à 25°

SO^3 total %	SO^3 libre %	Ohms	SO^3 total %	SO^3 libre %	Ohms
81,695	0,34	6,15	90,5	45,0	23,4
81,74	0,5	5,35	90,8	50,0	53,0
82,4	4,0	2,43	91,6	54,0	88,0
83,44	9,8	2,20	92,7	60,3	220
84,2	14,0	2,15	93,4	64,0	287
84,7	16,7	2,15 } Min.	94,4	69,6	759
85,2	19,4	2,23	95,4	75,0	1 265
86,3	25,5	2,95	96,35	80,8	4 000 à 27°
87,05	29,5	4,05	96,87	83,0	6 650 à 32°
88,3	36,3	6,65	98,16	90,0	61 850 à 36°
89,0	40,2	15,2			

VI. — ATTAQUE DU FER (2).

Pour ces essais on se servait de baguettes prismatiques en fer mesurant 10 × 10 × 100 millimètres dont la surface était polie. On les dégraissait à la soude et à l'alcool, on séchait au dessiccateur puis on les laissait 72 heures, à l'abri de l'air, dans l'acide à étudier.

On retirait alors la baguette, on la faisait égoutter puis on la lavait à la soude, à l'eau chaude et à l'alcool, on l'essuyait avec un linge de coton et on la laissait sécher dans un dessiccateur, enfin on la pesait.

(1) Cf. entre autres les très exactes recherches de Kohlrausch parues dans les *Pogg. Ann.* 17, p. 69.

(2) Ces mesures ont été vérifiées et augmentées par MM. Scharff et Hamer.

Attaque du fer

Perte de poids en grammes par mètre cube et par heure après 72 heures de contact avec l'acide à 18-20°

H ² SO ⁴ ‰	SO ³ ‰	Fonte	Fer fondu	Fer forgé
48,8	39,9	6,2177	—	—
61,2	50,0	0,1510	—	0,3032
67,7	55,3	0,0847	—	0,0789
73,4	59,9	0,0662	—	0,0623
79,7	65,0	0,1560	—	0,1159
83,7	68,4	0,1388	—	0,1052
85,1	69,5	0,1306	—	0,1034
88,2	72,0	0,1636	—	0,1417
90,6	73,9	0,1760	—	0,1339
92,0	75,2	0,0983	—	0,1040
93,0	75,9 total	0,0736	0,0987	0,0855
94,3	77,0	0,0723	0,0933	0,0708
95,4	77,9	0,1274	0,1471	0,1209
96,8	79,0	0,1013	0,0815	0,0988
98,4	80,3	0,0681	0,0533	0,0655
98,7	80,6	0,0583	0,0509	0,0370
99,2	81,0	0,0568	0,0418	0,0504
100,0	81,6	0,0868	0,0881	0,0755
—	0,9 libre	0,2014	0,3618	0,3230
—	2,0	0,1898	0,3380	0,5142
—	10,38	0,0990	0,7710	0,9550
—	20,0	0,0450	0,6000	0,2260
—	30,0	0,0440	0,0600	0,0720
—	40,0	0,0640	0,0170	0,0210

VII. — POINTS D'ÉBULLITION.

On a considéré comme point d'ébullition, la température indiquée, lors du début de l'ébullition, par un thermomètre plongé dans le liquide. Si l'on laisse le liquide bouillir au réfrigérant ascendant on obtient des valeurs un peu plus élevées (1).

H ² SO ⁴ ‰	SO ³ ‰	SO ³ libre ‰	Température d'ébullition	Hauteur du baromètre
61,69	50,36	—	140°	750
70,90	57,88	—	162°	750
81,49	66,44	—	202°	750
89,23	72,84	—	240°	750
96,26	78,56	—	292°	750
98,54	80,44	—	317°	750
99,91	81,56	—	273°	753
—	82,3	3,64	212°	759
—	83,4	9,63	170°	759
—	86,45	26,23	125°	759
—	89,5	42,84	92°	759
—	93,24	63,20	60°	759
—	99,5	97,2	43°	759

VIII. — TENSIONS DE VAPEUR.

Méthode : On a mesuré les tensions de vapeur de l'acide sulfurique dilué par la méthode ordinaire en mesurant la dépression du baromètre à températures constantes.

Ce procédé n'est pas applicable pour l'acide fumant qui attaque le mercure. Les mesures ont donc été effectuées dans un appareil en fer, au moyen d'un manomètre, ce qui donne une exactitude bien suffisante pour les applications pratiques.

Dépression en millim. Hg (2)

H ² SO ⁴ ‰	à 20°	à 40°	à 60°	à 80°	à 100
61,7	3	10	25	68	143
70,9	2	3	8	22	57
81,4	1	1	1,5	3	10
89,23	0	0	0	0	0
93,8					
96,26					
97,76					
98,56					

(1) LUNGE. — *D. Chem. ges.*, **XI**, 370

(2) V. REGNAULT. — *Ann. de Ch. et Ph.* **15**, 179 et HANDBUCH DE LUNGE, pp. 122 et 123.

306 L'ACIDE SULFURIQUE ET SA FABRICATION PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT

Tensions de vapeur de quelques sortes d'oleum (en atmosphères) (3/4 vol. oleum et 1/4 vol. air)

Température	Oleum 30 %	Oleum 40 %	Oleum 50 %	Oleum 60 %	Oleum 70 %	Oleum 80 %	Oleum 100 %
35°	—	—	—	—	—	0,150	0,400
40°	—	0,075	—	0,225	0,375	0,500	0,650
45°	0,050	0,125	—	0,350	0,575	0,650	0,875
50°	0,100	0,175	0,350	0,525	0,775	0,875	1,200
55°	0,140	0,225	0,450	0,675	1,025	1,200	1,600
60°	0,200	0,275	0,550	0,825	1,400	1,500	1,850
65°	0,225	0,350	0,700	1,025	1,650	1,900	2,250
70°	0,275	0,400	0,825	1,275	2,050	2,300	2,725
75°	0,340	0,475	1,000	1,570	2,525	2,800	3,300
80°	0,400	0,575	1,150	1,850	3,100	3,500	4,000
85°	0,450	0,675	1,400	2,150	3,700	4,175	4,900
90°	0,530	0,825	1,700	2,575	4,400	5,050	5,900
95°	7,625	0,950	2,050	3,150	5,200	6,000	—
100°	0,730	1,100	2,400	3,700	6,000	—	—

IX. — VITESSES D'ÉCOULEMENT ET ASCENSIONS CAPILLAIRES.

Méthode : On aspirait de l'acide dans un cylindre de verre rétréci en haut, de 320 centimètres cubes de capacité, jusqu'à un repère. L'écoulement se faisait par un court tube inférieur d'environ 1 3/4 millimètre de diamètre. On mesurait le temps d'écoulement avec un chronographe donnant le 1/4 de seconde.

Pour ces essais la température était à peu près constante et égale à 23°.

Méthode : Les ascensions capillaires ont été mesurées au moyen d'un tube de thermomètre préalablement lavé et séché. On faisait la mesure soit avec le tube capillaire sec, soit après l'avoir mouillé avec le liquide à étudier.

Dans la plupart des cas, les mesures étaient concordantes. S'il y avait une différence, on prenait comme exacte la mesure faite avec le tube capillaire mouillé. Le tube avait une section elliptique, avec des axes de 0,7 mm. et de 0,3 mm. En le remplissant de mercure sur une longueur de 22 millimètres on obtient 0,7366 gr. Hg et sur une longueur de 52,5 mm., 0,0870 gr. Hg. Une longueur de 1 millimètre correspondait donc à 0,00166 gr. Hg. et avait pour volume 0,122 millième de centimètre cube.

Ascensions capillaires à 22°					Vitesses d'écoulement à 23°	
H ² SO ⁴	SO ³ %	SO ³ libre %	Rapportées à l'eau = 100	Trouvées en millim.	Trouvées en secondes	Rapportées à l'eau = 100
Eau %	—	—	100	85	75,5	100
9,5	—	—	95,29	81	75,5	100
18,7	—	—	90,58	77	75,75	100,3
27,8	—	—	85,88	73	76,5	101,3
37,3	—	—	82,35	70	77,5	102,6
46,4	—	—	76,47	65	80,0	106,0
55,9	—	—	71,76	61	82,5	109,3
65,2	—	—	65,88	56	86,5	114,6
74,4	—	—	61,17	52	95,0	125,8
81,5	—	—	55,88	47,5	104,5	138,7
83,1	—	—	51,76	44	107,0	141,4
82,8	—	—	51,17	43,5	107,25	142,0
89,2	—	—	49,41	42	105,5	139,7
93,8	—	—	44,70	38	98,0	129,8
96,3	—	—	42,35	36	103,5	137,1
97,7	—	—	40,58	34,5	105,5	139,7
98,6	—	—	40,00	34	106,0	140,4
100,3	81,8	0,9	38,23	32,5	110,0	145,7
100,9	82,4	4,2	38,23	32,5	111,0	147,0
101,0	83,2	8,5	37,64	32	111,5	147,7
103,4	84,4	15,1	37,64	32	114,0	151,0
104,4	85,2	19,4	36,47	31	117,5	155,6
106,8	87,2	30,3	36,47	31	126,0	166,9
108,8	88,8	39,0	35,29	30	130,0	170,8
101,2	90,8	49,9	35,29	30	150,0	198,7
113,2	92,4	58,6	32,94	28	145,0	192,9
115,6	94,4	69,5	29,41	25	109,5	145,0
118,1	96,4	80,4	25,88	22	95,0	125,8
120,1	98,0	89,1	24,70	21	83,0	109,9
122,5	99,8	98,9	23,52	20	76,0	100,7

X. — TABLEAU POUR DÉTERMINER LA TENEUR DE L'OLEUM EN SO^3 LIBRE D'APRÈS LA TENEUR, TROUVÉE PAR ANALYSE, EN SO^3 TOTAL.

SO^2		SO^3		SO^3		SO^3		SO^3		SO^3		SO^3	
libre	total	libre	total	libre	total	libre	total	libre	total	libre	total	libre	total
81,63	0,0	84,2	14,0	86,8	28,1	89,4	42,3	92,0	56,4	94,6	70,6	97,3	85,3
81,7	0,4	84,3	14,5	86,9	28,7	89,5	42,8	92,1	57,0	94,7	71,2	97,4	85,8
81,8	0,9	84,4	15,1	87,0	29,2	89,6	43,4	92,2	57,5	94,8	71,7	97,5	86,4
81,9	1,5	84,5	15,6	87,1	29,8	89,7	43,9	92,3	58,1	94,9	72,2	97,6	86,9
82,0	2,0	84,6	16,2	87,2	30,3	89,8	44,5	92,4	58,6	95,0	72,8	97,7	87,5
82,1	2,6	84,7	16,7	87,3	30,9	89,9	45,0	92,5	59,2	95,1	73,3	97,8	88,0
82,2	3,1	84,8	17,2	87,4	31,4	90,0	45,6	92,6	59,7	95,2	73,9	97,9	88,6
82,3	3,6	84,9	17,8	87,5	31,9	90,1	46,1	92,7	60,3	95,3	74,4	98,0	89,1
82,4	4,2	85,0	18,3	87,6	32,5	90,2	46,6	92,8	60,8	95,4	75,0	98,1	89,7
82,5	4,7	85,1	18,9	87,7	33,0	90,3	47,2	92,9	61,3	95,5	75,5	98,2	90,2
82,6	5,3	85,2	19,4	87,8	33,6	90,4	47,7	93,0	61,0	95,6	76,1	98,3	90,7
82,7	5,8	85,3	20,0	87,9	34,1	90,5	48,3	93,1	62,4	95,7	76,6	98,4	91,3
82,8	6,4	85,4	20,5	88,0	34,7	90,6	48,8	93,2	63,0	95,8	77,1	98,5	91,8
82,9	6,9	85,5	21,0	88,1	35,2	90,7	49,4	93,3	63,5	95,9	77,7	98,6	92,4
83,0	7,5	85,6	21,6	88,2	35,8	90,8	49,9	93,4	64,1	96,0	78,3	98,7	92,9
83,1	8,0	85,7	22,2	88,3	36,3	90,9	50,5	93,5	64,6	96,1	78,8	98,8	93,5
83,2	8,5	85,8	22,7	88,4	36,8	91,0	51,0	93,6	65,2	96,2	79,3	98,9	94,0
83,3	9,1	85,9	23,2	88,5	37,4	91,1	51,6	93,7	65,7	96,3	79,9	99,0	94,8
83,4	9,6	86,0	23,8	88,6	37,9	91,2	52,1	93,8	66,2	96,4	80,4	99,1	95,1
83,5	10,2	86,1	24,3	88,7	38,5	91,3	52,6	93,9	66,8	96,5	81,0	99,2	95,6
83,6	10,7	86,2	24,9	88,8	39,0	91,4	53,2	94,0	67,3	96,6	81,5	99,3	96,2
83,7	11,3	86,3	25,4	88,9	39,6	91,5	53,7	94,1	67,9	96,7	82,0	99,4	96,7
83,8	11,8	86,4	26,0	89,0	40,1	91,6	54,3	94,2	68,4	96,8	82,6	99,5	97,3
83,9	12,3	86,5	26,5	89,1	40,6	91,7	54,8	94,3	69,0	96,9	83,1	99,6	97,8
84,0	12,9	86,6	27,0	89,2	41,2	91,8	55,4	94,4	69,5	97,0	83,7	99,7	98,4
84,1	13,4	86,7	27,6	89,3	41,7	91,9	55,9	94,5	70,1	97,1	84,2	99,8	98,9
										97,2	84,8	99,9	99,5

L'action de l'acide fluorhydrique sur le plomb considérée au point de vue de la fabrication de l'acide sulfurique.

Par M. Prost.

(Chem. Zeit., 1902, XXV [I] p. 12).

La présence de composés fluorés dans les gaz que fournit le grillage des blendes a un effet très nuisible sur les chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique. Quelle que soit la forme sous laquelle existe le fluor lorsque les gaz quittent le four, il est très probable que cet élément est transformé en acide sulfurique lorsque les gaz chauds arrivent au contact de l'acide sulfurique dans le Glover. L'effet nuisible du fluor n'est pas proportionné à la faible quantité de cet élément contenu dans le minerai soumis au grillage. En effet, non seulement de petites quantités d'acide fluorhydrique ont une action corrosive sur le plomb des parois, mais encore elles accélèrent la corrosion de ce métal par l'acide sulfurique et les composés nitreux.

Bien que la blende soit consommée en quantités considérables dans la fabrication de l'acide sulfurique, il ne semble pas que le fait signalé plus haut ait jamais été pris en considération ; et cependant, si certaines blendes ne contiennent que des traces de fluor, d'autres en contiennent de notables proportions. Un échantillon analysé par l'auteur a donné 7 % de fluor.

Dans les expériences, entreprises par l'auteur, l'action de l'acide fluorhydrique sur le plomb a été déterminée aussi bien en l'absence qu'en présence d'acide sulfurique et de composés nitreux. Le plomb employé était le métal ordinaire qui entre dans la construction des chambres de plomb. Il était découpé en bandes, et nettoyé avant et après chaque traitement au moyen de tartrate d'ammonium. Dans aucun cas la température n'a excédé celle que l'on observe ordinairement dans les chambres de plomb.

De ces expériences, l'auteur a tiré les conclusions suivantes :

Dans le cas d'acide fluorhydrique contenant 0,5 à 2,5 % de HFl , l'acide le plus dilué est celui dont l'action est la plus forte à la température ordinaire, tandis qu'à la température de 60° C., il ne semble y avoir aucune différence entre l'action des acides à 0,5 — 1,0 % et celle de l'acide à 2,5 %.

L'addition de 2,5 % d'acide fluorhydrique à l'acide sulfurique concentré augmente de 50 % l'action

corrosive de ce dernier, lorsque le liquide n'est soumis à aucune agitation. Au contraire, si l'on agite le bain, l'acide sulfurique contenant du fluor a une action corrosive moindre que l'acide sulfurique pur.

La présence de 2,5 % d'acide fluorhydrique dans l'acide sulfurique à 60° B^e ne modifie pas l'action corrosive de ce dernier à la température ordinaire; mais, à la température de 60° C, la proportion de plomb dissous par le mélange est supérieure de 45 % à celle que dissout l'acide sulfurique pur.

L'acide sulfurique à 66° B^e contenant 2,5 % d'acide fluorhydrique et 2 % d'acide nitrique corrode le plomb beaucoup plus fortement que le mélange exempt d'acide nitrique; dans le cas de l'acide à 60° B^e l'action est beaucoup moindre.

En pratique, l'acide sulfurique à 66° B^e est obtenu en concentrant l'acide à 60° B^e, la concentration jusqu'à 62° B^e se faisant dans des récipients en plomb. Les résultats suivants montrent l'action de l'acide sulfurique à 60° B^e, contenant du fluor, sur ces récipients. La dernière colonne indique les pertes en plomb par mètre carré :

Acide sulfurique à 60° B.	Acide fluorhydrique	Acide nitrique	Plomb
	%	%	grammes
Acide seul	—	—	27
	0,5	—	30
	1,0	—	27
	0,5	0,5	18
	1,0	0,5	22,5

L'auteur a enfin étudié l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le plomb. Pour obtenir une mesure approximative de cette action, il a employé un petit appareil où il réalisait les réactions des chambres de plomb, et dans lequel il dirigeait une quantité mesurée d'acide fluorhydrique gazeux. Avant l'admission de gaz fluorhydrique la perte était de 7,825 gr. par mètre carré. Après introduction de 2,05 gr. d'acide fluorhydrique gazeux, représentant une très faible quantité par rapport au volume total de gaz, la perte s'élevait à 141,58 grammes; en augmentant encore la dose d'acide fluorhydrique, elle atteignait 185,191 gr.

Utilisation des liquides résiduels de l'industrie de la potasse à Stassfurt.

Par M. C. Przibylla.

(Zeitschr. für angew. Chemie, XV [4], 74.)

Les liqueurs résiduelles de l'industrie de la potasse à Stassfurt contiennent environ 30 % de chlorure de magnésium ainsi que de petites quantités de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium.

L'auteur propose d'utiliser ces liqueurs résiduelles pour remplir les excavations pratiquées dans les lits de sel gemme au-dessous des lits de sel de potasse.

La carnallite que l'on extrait contient en moyenne 18 % de chlorure de potassium et 26 % de chlorure de magnésium. La perte sur le total des sels de potasse extraits est de 15 % environ au cours des différents traitements. Une entreprise produisant journellement 100 tonnes de chlorure de potassium à 80 % doit donc extraire 522,2 tonnes de carnallite, contenant 137,5 tonnes de chlorure de magnésium, et obtiendra 452,7 tonnes de liqueurs résiduelles de densité 1,30, correspondant à 348 mètres cubes.

La densité de la carnallite est 1,8. Le volume de la carnallite extraite est donc 290 mètres cubes; celui d'un poids égal de sels bruts exploités comme engrais 237 mètres cubes (densité : 2, 2). Cette excavation de 527 mètres cubes, diminuée de 10 % environ pour les galeries qui doivent rester ouvertes, soit 474 mètres cubes, exige l'extraction de 190 mètres cubes de sel gemme, que l'on doit extraire des couches sous-jacentes et dont on remplit les excavations laissées par l'exploitation de la carnallite, pour éviter les affaissements. Dans le sel gemme lui-même il faut laisser environ 3 % de vide. L'excavation à pratiquer absorbera donc 184 mètres cubes de liqueur résiduelle, et il en restera encore 164 mètres cubes. Mais, comme le volume que nous avons donné pour les liqueurs finales est un maximum (la carnallite contenant souvent plus de chlorure de potassium sans contenir plus de chlorure de magnésium), et que, d'autre part, l'excavation pratiquée dans le sel gemme est un minimum (ce sel pouvant être exploité aussi pour un autre usage), les usines de traitement auront généralement à leur disposition une plus grande quantité de liqueurs résiduelles que celle indiquée plus haut.

Nahnsen évapore les liqueurs résiduelles jusqu'à un degré tel qu'elles se solidifient par refroidissement. Les liqueurs chaudes sont envoyées directement dans les excavations. En se refroidissant, elles

se prennent en une masse résistante. Pendant leur refroidissement, la chaleur dégagée peut être utilisée comme force motrice (?) pour établir la ventilation des galeries.

L'auteur propose une combinaison de son système et de celui de Nahnsen, combinaison qui a pour effet de réduire le volume de liquide à évaporer. Au lieu d'opérer sur les 348 mètres cubes de l'exemple ci-dessus, il ne concentre, suivant la proposition de Nahnsen, que les 164 mètres cubes restant disponibles, et les envoie dans les excavations déjà remblayées grossièrement avec des blocs de sel. Comme les interstices de ce remplissage représentent en tout $474 - 190 = 284$ mètres cubes, et que l'évaporation réduit le volume des liquides résiduels de 164 à 110 mètres cubes, il reste amplement la place pour le reste des liqueurs résiduelles, qui forment avec la partie solide un ciment très résistant qui assure la solidité du remblai.

Les frais d'évaporation sont de 1,10 mark par mètre cube de liqueur finie; mais les frais d'extraction et de transfert du sel que l'on extrait actuellement comme remblai varient de 1,00 mark à 1,20 mark pour le même volume.

Le lithopone et son analyse.

Par le Dr Paul Drawe.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 174.)

Le lithopone est une couleur minérale artificielle, dont l'emploi s'est très répandu depuis vingt années grâce au pouvoir couvrant qu'elle possède. On l'obtient en précipitant une solution de sulfure de baryum par une solution de sulfate de zinc. Sa composition théorique est $Zn, SBaSO^4$.

Le précipité blanc que l'on obtient ainsi est séparé au filtre-pressé, lavé, séché et calciné. Dans cette opération, une partie du sulfure de zinc s'oxyde, puis se transforme en carbonate par l'action de l'acide carbonique atmosphérique. Mais cette réaction secondaire n'altère pas sensiblement le pouvoir couvrant de la substance, et son prix de vente est toujours basé sur sa teneur en sulfure de zinc. C'est donc ce dernier corps qu'il s'agit de doser, et les contestations qui s'élèvent parfois entre acheteurs et vendeurs proviennent précisément des méthodes imparfaites que l'on emploie pour séparer le sulfure de l'oxyde de zinc.

L'étude de cette question m'a permis d'élaborer la méthode suivante :

On commence par doser le zinc total. A cet effet on place 1 — 1,5 gr. de l'échantillon bien pulvérisé dans un verre de Bohême de 200 centimètres cubes avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,19. On agite, puis on projette dans le verre quelques cristaux de chlorate de potasse. On active la dissolution en chauffant au bain-marie, on étend d'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique pour bien insolubiliser le sulfate de baryte, et l'on décante sur filtre. On filtre et lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide. La liqueur de filtration est placée dans une capsule de porcelaine de 500 centimètres cubes que l'on recouvre d'un entonnoir renversé, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute, goutte à goutte, une solution de carbonate de soude, d'abord pour neutraliser l'acide libre, puis pour précipiter le zinc à l'état de carbonate. On filtre le précipité de carbonate de zinc, et on le pèse après les opérations usuelles.

Quant au zinc qui se trouve à l'état de sulfure, on le détermine de la manière suivante. On fait digérer, pendant une demi-heure, 1 — 1,5 gr. de lithopone avec 100 centimètres cubes d'acide acétique à 1 % à la température ordinaire. On filtre le résidu et on le lave à l'eau tiède. Ce résidu est alors remplacé, avec le filtre, dans le verre où l'on a effectué le premier traitement, on le traite par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse comme il a été dit plus haut, et on achève l'opération d'une manière identique. Le zinc ainsi dosé donne, par un calcul simple, le zinc qui se trouvait à l'état de sulfure dans le lithopone. D'autre part, la différence entre les deux dosages donne le zinc qui se trouvait à l'état d'oxyde.

On dose quelquefois également l'acide carbonique et l'acide sulfurique pour compléter l'analyse. Ces dosages se font par les méthodes usuelles. Quant au sulfate de baryte, il peut être déterminé par simple pesée du résidu laissé par le traitement à l'acide chlorhydrique.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Dosage de l'ozone.

Par MM. A. Ladenburg et R. Quasig.

(Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1901, p. 1184).

Dans une note publiée dernièrement (1), l'un de nous a montré que les méthodes usuelles pour le dosage de l'ozone ne pouvaient être contrôlées et que, pour cette raison, elles n'offraient aucune garantie d'exactitude. En même temps, il a fait ressortir que la pesée de l'ozone, qui peut aussi être facilement effectuée lorsqu'on a affaire à des mélanges d'ozone et d'oxygène, constitue un excellent moyen de contrôle et fournit une base incontestablement sûre aux méthodes de dosage de l'ozone.

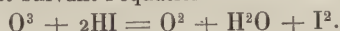
Le fait que l'ozone peut être pesé directement, même dans les mélanges de ce gaz et d'oxygène, équivalant à une méthode de dosage qui est peut-être la meilleure et la plus exacte. Malheureusement, elle a le défaut de ne pouvoir être employée que dans des conditions strictement définies qui ne sauraient toujours être réalisées, et notamment dans la technique.

Il existe tout une série de méthodes titrimétriques pour le dosage de l'ozone, méthodes dont celle basée sur la détermination de la quantité d'iode mise en liberté par l'ozone d'une solution d'iodure de potassium tient la première place. C'est cette méthode que nous avons cherché à vérifier par la pesée directe de l'ozone et, dans la présente note, nous avons consigné les résultats de nos expériences.

Dans la méthode basée sur l'emploi de l'iodure de potassium, on acidulait généralement une solution aqueuse de ce sel par la quantité équivalente d'acide sulfurique ou d'acide acétique et on y fait passer l'ozone.

Dans quelques cas seulement, on faisait passer l'ozone dans une solution neutre d'iodure de potassium et on ajoutait l'acide immédiatement avant le titrage.

Dans le premier cas, l'ozone agissait par conséquent sur l'acide iodhydrique et on croyait pouvoir admettre que la réaction s'effectuait suivant l'équation :



Mais en opérant de cette manière, nous avons trouvé que le titrage accusait plus d'ozone que la pesée directe. Nous avons donc finalement adopté la modification qui consiste à faire passer l'ozone dans une solution neutre d'iodure de potassium et à aciduler celle-ci avant le titrage par la quantité nécessaire d'acide sulfurique. Cette modification a fourni des nombres qui concordaient très bien avec les résultats de la pesée directe. Elle offre en outre l'avantage de donner immédiatement la valeur finale, tandis que, lorsqu'on emploie des solutions acidulées d'iodure de potassium pour absorber l'ozone, le liquide décoloré par l'hyposulfite de soude blenit de nouveau au bout de quelques instants et ne se décolore définitivement qu'au bout de 24 heures.

Il en résulte que, pour le dosage de l'ozone, il convient, contrairement à la pratique courante, de faire passer l'ozone dans une solution neutre d'iodure de potassium, de traiter ensuite celle-ci par la quantité calculée d'acide sulfurique et de titrer l'iode au moyen d'hyposulfite de soude, comme à l'ordinaire.

Pour éviter tout malentendu, nous croyons utile de décrire exactement la façon dont nous avons procédé dans nos expériences.

Dès ballons de verre d'environ 500 centimètres cubes de capacité et munis de deux robinets fermant hermétiquement, ont été remplis d'oxygène sec et pesés. On a ensuite fait passer dans le ballon pendant 20 minutes environ de l'ozone préparé dans un ozonisateur Berthelot, et pesé de nouveau. La différence de poids multipliée par 3, donne la quantité d'ozone contenue dans le ballon, en admettant que les conditions de pression et de température soient restées les mêmes au cours de l'expérience.

Ozone trouvé

	Pesée directe		Titration			Pesée directe		Titration	
	grammes	‰	grammes	‰		grammes	‰	grammes	‰
I	0,0468	9,19	0,0462	9,05	XIII	0,0438	7,64	0,0432	7,54
II	0,0435	7,58	0,0436	7,60 (2)	XIV	0,0471	9,23	0,0466	9,14
III	0,0378	6,60	0,0387	6,77	XV	0,0555	9,61	0,0540	9,36
IV	0,0348	6,80	0,04056	7,93 (3)	XVI	0,0495	9,70	0,0485	9,52
V	0,0231	4,48	0,0225	4,36	XVII	0,0441	8,65	0,0445	8,73
VI	0,0168	3,28	0,01563	3,05	XVIII	0,0534	9,52	0,0521	9,29
VII	0,0282	4,96	0,0284	5,00	XIX	0,0462	8,05	0,04785	8,33
VIII	0,0216	4,24	0,0225	4,42	XX	0,0522	9,92	0,0519	9,86
IX	0,0225	3,97	0,02215	3,90	XXI	0,0507	8,80	0,0494	8,57
X	0,0324	0,33	0,0312	6,27	XXII	0,0390	6,81	0,0398	6,94
XI	0,0432	7,53	0,0434	7,58	XXIII	0,0345	6,76	0,0350	6,87
XII	0,0513	8,90	0,0515	8,93					

(1) Berichte, t. XXXIV, p. 631 (1901). — (2) Nous avons employé 2 ballons de capacité différente.

(3) Il y a évidemment eu erreur de pesée dans cette expérience.

Le ballon est ensuite relié à deux flacons laveurs faits entièrement en verre et dont l'un contenait toujours 1 gramme d'iode de potassium en solution aqueuse, tandis que l'autre renfermait une quantité plus petite de la même solution, le tube libre du ballon est plongé dans l'eau et au moyen d'un aspirateur, l'ozone est déplacé par l'eau et chassé dans les flacons laveurs. Il est à remarquer que, dans nos nombreuses expériences, nous n'avons trouvé dans le deuxième flacon que des traces d'iode après acidification, tandis que, en employant pour absorber l'ozone une solution d'iode de potassium acidulée dès le début de l'opération, le deuxième flacon contenait des quantités notables d'iode libre.

L'ozone étant entièrement absorbé, l'appareil est démonté, le contenu du premier flacon laveur est traité par la quantité nécessaire d'acide sulfurique étendu et l'iode, mis en liberté, est titré au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude. Il convient d'avoir des solutions titrées d'iode de potassium et d'acide sulfurique pour pouvoir employer des quantités strictement équivalentes.

De cette manière nous avons obtenu les résultats suivants (voir tableau p. 312)

En faisant passer l'ozone dans une solution acidulée d'iode de potassium et employant les mêmes quantités d'iode de potassium et d'acide sulfurique que dans les expériences ci-dessus, nous avons obtenu les nombres suivants :

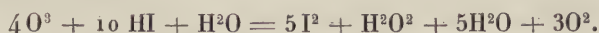
Ozone trouvé

	Pesée directe		Titrage			Pesée directe		Titrage	
	grammes	‰	grammes	‰		grammes	‰	grammes	‰
I	0,0324	6,36	0,0477	9,36	V	0,0402	7,88	0,0606	11,89
II	0,0501	9,82	0,0585	13,49	VI	0,0450	8,03	0,0687	12,27
III	0,0402	7,02	0,0655	11,69	VII	0,0501	9,82	0,0681	13,35
IV	0,0456	8,90	0,0696	13,61					

Il résulte de ces expériences que l'emploi de solutions neutres d'iode de potassium conduit à des résultats très exacts, tandis que la méthode employée généralement et qui consiste à employer une solution acidulée d'iode de potassium donne des résultats qui sont de 50 % environ au dessus de la réalité. Bien entendu, toutes les assertions de Brunck relatives à l'action de l'ozone sur l'iode de potassium neutre, sur la prétendue formation de bioxyde de potassium, sur la perte d'ozone, etc., sont dépourvues de tout fondement sérieux. D'autre part, les quantités très grandes d'iode que l'ozone met en liberté d'une solution acidulée d'iode de potassium sont dues à une réaction qui paraît à première vue énigmatique.

Nous n'avons pas la prétention de donner une explication plausible de ce phénomène, mais nous ferons remarquer que l'on se trouve ici très probablement en présence d'une réaction catalytique dans laquelle l'ozone augmente la vitesse de décomposition de l'acide iodhydrique par l'oxygène.

Tandis que l'oxygène pur ne met en liberté, après plusieurs heures d'action, que des traces d'iode d'une solution acidulée d'iode de potassium, la même décomposition s'effectue très rapidement en présence d'ozone. Toutefois, cette interprétation qui ne laisse pas d'être hasardée, bien qu'elle s'appuie sur certaines analogies, ne rend pas compte de tous les faits observés. C'est notamment le cas de la réapparition très prononcée de la coloration bleue du liquide titré, réapparition qui ne peut être due qu'au peroxyde d'hydrogène. On peut donc aussi admettre que l'ozone agit sur l'acide iodhydrique dans le sens de l'équation suivante :



Cette manière de voir explique non seulement qualitativement, mais encore quantitativement les faits observés, c'est-à-dire, la quantité d'iode mise en liberté, la formation de peroxyde d'hydrogène etc.

Mais elle n'est pas sans soulever quelques objections.

Dosage de l'arsenic dans le charbon et le coke.

Par MM. R. F. W. Smith et R. L. Jenks.

(*Journal of the Society of chemical industry*, vol. XX, p. 437.)

La méthode que nous allons décrire est destinée à doser l'arsenic volatil et l'arsenic fixe que renferment les combustibles.

On prend un tube à combustion en verre peu fusible, de 50 centimètres environ de longueur. L'une des extrémités en est ouverte et, à une distance de 10 centimètres environ de l'autre extrémité, on l'étire, de manière que son diamètre soit de 2 millimètres environ. L'espace suivant, de 2 centimètres, forme une sorte de réservoir sphérique, les 7,5 centimètres suivants étant également étirés en un long tube de 2,3 millimètres de diamètre. Ce tube est recourbé plusieurs fois à angle droit, et relié, au moyen d'un bouchon en caoutchouc, à un flacon laveur, contenant de l'acide sulfurique dilué, exempt

d'arsenic. Le flacon laveur est relié à une pompe aspirante. On réduit 5-15 grammes de combustible en fragments de la grosseur d'un pois, et on les introduit dans le tube à combustion, dans le voisinage de l'extrémité libre. On chauffe modérément, au moyen d'une grille à combustion ordinaire, en aspirant légèrement. Après élimination de toute l'humidité, on calcine fortement, en commençant par l'extrémité libre. Pour obtenir une incinération complète, il faut chauffer environ 3 heures; la plupart du temps, les cendres sont presque incolores ou légèrement rougeâtres. Après refroidissement, on élimine ces cendres, qui servent au dosage de l'arsenic fixe. Quant au contenu du réservoir sphérique, on le transvase, au moyen d'acide sulfurique dilué et en s'aidant d'une longue pipette, dans le flacon laveur, dont le contenu est alors porté à un volume déterminé. Une partie aliquote sert au dosage de l'arsenic, dans l'appareil de Marsh. Les résultats obtenus sont calculés sur la prise d'essai représentant la quantité d'arsenic volatil contenu dans le combustible examiné.

Les cendres, réduites en poudre fine, sont jetées dans un petit ballon, chauffées légèrement, pendant quelques minutes, avec de l'acide sulfurique dilué et abandonnées au repos, pendant 12 heures au moins.

Dans ces conditions, tout l'arsenic est réduit à l'état de combinaisons arsénieuses, grâce à l'hydrogène sulfuré qui se dégage toujours, en quantité relativement forte. La liqueur est alors portée à un volume déterminé, et dans une partie aliquote, préalablement chauffée au bain-marie (pour éliminer l'excès d'hydrogène sulfuré), on détermine l'arsenic. Les résultats obtenus représentent l'arsenic fixe.

Trois combustibles, examinés de cette manière, ont donné les résultats suivants, calculés sur 1 kilogramme de substance.

	Arsenic volatil milligrammes	Arsenic fixe milligrammes
Anthracite	0,53	3,77
Poudre de coke	1,48	66,23
Coke à gaz	2,96	66,23

Huit échantillons de cendres, provenant d'une touraille, ont été examinées, après qu'on eut brûlé un mélange composé de 2 parties d'anthracite et de 1 partie de coke. On y a trouvé 16,55-66,23 milligrammes d'arsenic par kilogramme.

Dosage de petites quantités d'arsenic dans le coke.

Par MM. L. Archbutt et P. G. Jackson.

(The Journal of the Society of chemical industry, vol. XX, p. 448.)

On chauffe modérément, pendant deux heures au moins, 30 grammes de coke, finement pulvérisé et desséché à 100° C., avec 100 centimètres cubes d'acide nitrique pur (d. 1,42). L'opération est faite dans une cornue de 500 centimètres cubes, qu'on incline de telle manière que son col fasse office de réfrigérant à reflux. On transvase alors le contenu de la cornue dans un gobelet, on dilue à environ 400 centimètres cubes, au moyen d'eau chaude, on filtre et on lave le coke par succion. Le filtrat clair est évaporé à sec, dans une capsule en porcelaine, et le résidu est chauffé avec 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, d'abord au bain-marie, et ensuite un bain de sable, jusqu'à apparition de vapeurs d'acide sulfurique. De cette manière, le nitrate ferrique est décomposé et on obtient une masse contenant du sulfate ferrique et de l'acide sulfurique libre. Après l'avoir laissée refroidir, on la reprend par l'eau chaude et on évapore, jusqu'à apparition de vapeurs d'acide sulfurique, opération que l'on répète au besoin encore une fois, de manière à ne plus percevoir l'odeur de l'acide nitrique, en représentant par l'eau. L'expulsion de toute trace d'acide nitrique est une question essentielle. Ce point atteint, on dissout le résidu, et, après avoir laissé complètement refroidir la solution obtenue, on ajoute 23 grammes de chlorure de sodium et 2 grammes de sulfate ferreux, et on soumet à la distillation. Le thermomètre doit plonger dans la liqueur de telle manière qu'il y ait entre la boule du thermomètre et le fond du ballon distillatoire un espace de 5 millimètres seulement, et le réfrigérant doit être muni d'une allonge qui plonge dans un flacon contenant environ 20 centimètres cubes d'eau. Le distillat passant entre 110 et 125° contient tout l'arsenic. On y ajoute du sulfure de zinc pur, pour précipiter l'arsenic sous forme de sulfure, et on agite, pendant quelques minutes. Le sulfure arsénieux floconneux, qui prend ainsi naissance, est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, jeté dans un ballon de 500 centimètres cubes environ de capacité, et bouilli avec 300 centimètres cubes d'eau. On y ajoute alors le filtre avec le reste du précipité, et on fait bouillir encore une demi-heure. La liqueur ainsi obtenue est concentrée, après filtration, à 40 centimètres environ, additionnée d'environ 0,5 gr. de bicarbonate de sodium et d'une petite quantité d'empois d'amidon, et titrée à l'iode centi-normal, jusqu'à apparition de la teinte bleue de l'iodure d'amidon. Le titrage doit être fait rapidement. Lorsqu'on détermine, de cette manière, l'arsenic, préalablement précipité sous forme de sulfure arsénieux qu'on fait bouillir avec l'eau, le terme du titrage n'est jamais aussi net que lorsqu'on titre directement l'arsénite de sodium. Aussi, pour saisir la fin de la réaction, convient-il de précipiter, sous forme de sulfure arsénieux, une solution type d'arsénite de sodium, contenant 0,5 gr. d'acide arsénieux pur libre, et de titrer à l'iode centi-normal.

Il ne faut jamais négliger de faire un essai à blanc dans les récipients mêmes qui servent au dosage proprement dit et avec les mêmes quantités de réactifs, et de défalquer, s'il y a lieu, la quantité d'arsenic ainsi trouvé.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Nous recevons par le ministère de M^e Charles-Félix Benoist, huissier près le tribunal de la Seine, la lettre suivante :

Paris, le 15 février 1902.

Monsieur,

Quoique je m'inquiète en général fort peu des appréciations que votre journal émet sur mes travaux scientifiques, je ne puis cependant laisser passer sans y répondre des insinuations du genre de celle que contient votre numéro de février dans lequel vous donnez à entendre que je me suis approprié les découvertes de M. Guntz pour les publier sous mon nom.

Usant du droit de réponse que me confère l'article 13 de la loi du 29 juillet 1881, je vous prie et au besoin vous requiers de publier intégralement, dans votre plus prochain numéro, à la place même où a paru l'article incriminé, c'est-à-dire dans les extraits des comptes rendus de l'Académie des Sciences; la présente lettre et la suivante que je viens de recevoir de M. Guntz, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Recevez mes salutations.

H. GAUTHIER, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie.

Université de Nancy,
Institut chimique de la faculté des sciences.

Nancy, le 12 février 1902.

Monsieur et cher collègue,

Je regrette infiniment qu'on ait insinué que vous aviez eu connaissance de mes travaux par l'intermédiaire de M. Moissan. Cela est inexact, car je n'ai, d'aucune manière, communiqué le résultat de mes recherches à M. Moissan.

Veuillez agréer, monsieur et cher collègue, l'expression de mes sentiments les plus distingués,

GUNTZ.

P. S. — Je tiens à votre disposition pour la placer sous les yeux de la personne que vous déléguerez à cet effet l'original de la lettre de M. Guntz.

On remarquera que M. Guntz, abonné du *Moniteur scientifique*, ayant reçu son numéro le 2 février, s'est spontanément abstenu de nous adresser aucune rectification.

Séance du 27 janvier. — Appareil pour mesurer les variations des petites distances zénithales. Note de M. G. LIPPMANN.

— Sur quelques propriétés du rayonnement des corps radioactifs. Note de M. BECQUEREL.

Antérieurement il a été démontré que le rayonnement de l'uranium était dévié par un champ magnétique. L'observation avait été faite par l'action de ce rayonnement sur une plaque photographique; celle-ci ayant été enveloppée de papier noir on n'avait pu reconnaître s'il existait dans le rayonnement en question une partie non déviable et très absorbable, partie qui est très intense dans le rayonnement du radium, mais qui est arrêtée par le papier noir. Cette étude a été reprise avec une disposition expérimentale semblable à celle employée pour le radium. Or, des expériences qui ont été faites, on doit conclure ou que la partie non déviable n'existe pas dans l'uranium, ou que si elle existe, cette partie non déviable et peu pénétrante n'est pas émise avec une intensité dont le rapport avec l'intensité de la partie déviable soit du même ordre de grandeur que pour le rayonnement du radium. Toutefois en comparant le rayonnement du radium à celui de l'uranium on constate que l'impression obtenue avec les rayons déviables de ce dernier est due principalement à des rayons semblables à ceux de la partie la moins déviable du rayonnement du radium caractérisés par des rayons de courbure dont la valeur multipliée par l'intensité du champ magnétique est comprise entre 1500 et 2000 unités C.G.S. pour la région du maximum d'impression. L'existence de ces rayons très pénétrants, caractéristiques du rayonnement de l'uranium, est conforme aux résultats déjà observés.

En dehors de l'énorme différence entre les intensités, l'absence d'une partie du rayonnement non déviable établit une nouvelle différence caractéristique profonde entre le rayonnement de l'uranium et celui du radium. Des expériences antérieures ont démontré que le rayonnement obscur du radium transforme le phosphore blanc en phosphore rouge. Or cette propriété est due à la partie déviable de ce rayonnement, identique aux rayons cathodiques.

— Sur la préparation du tantale au four électrique et sur ses propriétés. Note de M. Henri MOISSAN.

Dans cette longue note nous ne trouvons rien qui soit digne d'être signalé car l'auteur ne paraît pas savoir du tout ce qu'il a obtenu. Il est arrivé à préparer des fontes de tantale dont la teneur en carbone variait de 0,5 à 2,5 %. Ce n'est donc pas du tantale pur. Le produit obtenu semble être le même que celui préparé par Berzélius en chauffant l'acide tantallique dans un petit creuset de charbon. En effet la matière a l'aspect d'une masse métallique caverneuse recouverte d'une petite couche jaune orangé. Or Berzélius constate dans l'expérience indiquée ci-dessus que la masse fortement agglomérée et noire à l'intérieur avait, au contact du charbon, la couleur du laiton; il crut avoir obtenu du tantale métallique; or d'après Joly cette matière ne serait autre chose que le carbure à 3,93 % de carbone obtenu en chauffant l'azoture du tantale Ta²Az dans un creuset de charbon à la température de fusion de l'acier.

Le dosage du carbone a été fait par combustion. Or, si nous en croyons M. Joly dont l'autorité en la matière ne saurait être contestée par personne, le carbure brûlant difficilement dans l'oxygène, il n'est pas possible de déterminer le carbone par oxydation dans un courant d'oxygène comme cela a lieu pour

le niobium. Du reste comme le fait remarquer ce chimiste, les carbures cristallisés du niobium, qui paraissent plus attaquables que ceux de tantale, obtenus aux températures élevées, ne brûlent que très difficilement dans l'oxygène. Or ceux de M. Moissan qui ont été préparés au four électrique doivent présenter une résistance bien plus grande à l'action de l'oxygène.

— M. WOLF présente en son nom et au nom de M. Gauthier-Villars un ouvrage intitulé : « Histoire de l'Observatoire de Paris de sa fondation à 1793 ».

— M. Emile PICARD fait hommage à l'Académie de son « Rapport général sur les sciences » à l'occasion de l'Exposition universelle de 1900 et d'une brochure intitulée : « quelques réflexions sur la mécanique ».

— M. COLVIS adresse un mémoire relatif à diverses machines dynamiques.

— MM. NICOLLE et ADIL BEY demandent l'ouverture d'un pli cacheté déposé par eux le 29 juillet 1899 et inscrit sur le n° 6130. Ce pli est ouvert en séance et contient une note intitulée « Etiologie de la peste bovine ».

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL donne lecture d'une lettre par laquelle M. C. Ritter fait don à l'Académie, au nom des héritiers de M. Frédéric Ritter, des manuscrits comprenant la traduction des œuvres de Viète et l'histoire de sa vie.

— M. BERTHELOT fait observer à cette occasion que la publication des œuvres de Viète serait d'un grand intérêt pour l'histoire des mathématiques.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, les trois publications suivantes, présentées par M. Haton de la Goupillière : « Congrès international des mines et de la métallurgie, de 1900 ».

« Congrès international de mécanique appliquée, de 1900. »

« Congrès international des méthodes d'essais des matériaux de construction 1900 ».

— Sur une classe de transformations rationnelles. Note de M. Ivar FREDHOLM.

— Sur la résolution des points singuliers des surfaces algébriques. Note de M. BEPPO LEVI.

— Définition expérimentale des diverses sortes de rayons X par le radiochromomètre. Note de M. L. BENOIST.

— Sur un appareil pour l'enregistrement automatique des décharges de l'atmosphère. Note de M. J. FENYI.

— Sur les tensions de vapeur de l'hydrogène sélénié et la dissociation de son hydrate. Note de M. FORCRAND.

La tension de vapeur de l'acide sélénydrique est de 760 millimètres à 42°. Sa chaleur de volatilisation est de 4,74 cal.

L'hydrogène sélénié humide forme à la température de + 5° un hydrate qui ne se forme plus à + 30° C. même sous des pressions élevées. C'est le point critique de décomposition. En traçant la courbe des tensions de dissociation, on constate que c'est à + 8° que la tension devient égale à 760 millimètres. La chaleur de formation de cet hydrate solide à partir de H²Se gazeux et de NH²O liquide est égale à + 16,82 cal.

— Sur l'antimoniure de lithium et sur la préparation de quelques alliages de ce métal pur. Note de M. P. LEBEAU.

Le lithium et l'antimoine se combinent aisément, mais la violence de la combinaison empêche d'obtenir pratiquement un produit défini par union directe. Au contraire en électrolysant un mélange à poids égaux de chlorure de lithium et de chlorure de potassium avec une cathode d'antimoine, il se forme un antimoniure défini cristallisé peu fusible, répondant à la formule SbLi³.

— Action de l'hydrate de cuivre sur les solutions aqueuses des sels métalliques, par A. MAILHE.

L'auteur continuant ses recherches sur l'action de l'hydrate tétracuvrique sur les solutions salines a préparé un certain nombre de sels basiques doubles avec les nitrates métalliques. Il a obtenu des sels doubles répondant à la formule générale (AzO³)²M.3CuO3H²O. Avec le nitrate de mercure on a un composé ayant pour formule (AzO³)²Hg, HgO, H²O ; avec le nitrate de plomb on obtient un sel analogue.

— Contribution à l'étude des alliages aluminium-fer et aluminium-manganèse, par M. Léon GUILLET.

En réduisant l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse par l'aluminium en présence d'un excès de ce métal, on a obtenu les combinaisons suivantes :



— Sur l'acide glycéroarsénique. Note de M. Auger.

L'acide arsénique et la glycérine réagissent fort bien l'un sur l'autre en produisant des éthers acides avec départ de 1 molécule à 2 molécules d'eau, mais le produit obtenu est immédiatement hydrolysé au contact de l'eau froide ce qui exclut la possibilité de préparation d'un glycéroarséniate par voie humide.

— Sur l'assimilation de l'acide lactique et de la glycérine par l'Eurotyopsis Gayoni. Note de M. P. MAZÉ.

L'Eurotyopsis assimile l'acide lactique et l'étude de produits de dédoublement qu'il produit avec cet acide montre qu'il le décompose en alcool et acide carbonique. Avec la glycérine, que cet organisme assimile aussi, on ne trouve aucun produit de dédoublement, mais de même qu'il décompose la mannite et le sucre en gaz carbonique et alcool, de même il doit enlever H² à la glycérine par voie d'oxydation et sans doute la transformer en acide lactique, puis en alcool et acide carbonique. Tous ces faits semblent démontrer que l'Eurotyopsis, qui est capable d'emprunter les matériaux de son mycélium à des produits variés, les ramène par des transformations préalables à un processus unique d'assimilation et conserve ainsi une composition à peu près invariable, quand on le recueille dans des conditions à peu près semblables.

— Sur les modifications et le rôle des organes segmentaires des syllidiens, à l'époque de la reproduction. Note de M. G. PAUVOR.

— Sur le mécanisme intime de la formation de la pourpre. Note de M. Raphael DUBOIS.

La pourpre se forme par l'action de granulations, ou mieux de microzymases sur les substances sensibles à la lumière dont elles provoquent la formation. Cette zymase est dénommée purpurase tandis que la ou les substances qui produisent la pourpre est désignée par le nom de purpurine.

— Sur les effets physiologiques du poison des filaments pêcheurs et des tentacules des Cœlentérés (hypnotoxine). Note de M. M. PORTIER et Charles RICHET.

Le poison sécrété par les nématocystes des physalies produit des effets hypnotiques qui immobilisent, paralysent et insensibilisent en raison de cette action; les auteurs de la présente note le désignent sous le nom d'hypnotoxine.

— Les chaînes de divergeants fermés et d'apolaires des Félicinées. Note de MM. BERTRAND et CORNAILLE.

— Sur le dépérissement des vignes causé par un acarien le *Cœpophagus echinopus*. Note de M. L. MANGIN et VIALA.

— Etude des variations journalières des éléments météorologiques dans l'atmosphère. Note de M. L. TEISSERENC DE BORT.

— Sur l'origine et l'âge de la Fontaine de Vaucluse. Note de M. A. MARTELL.

La fontaine de Vaucluse est le résultat d'infiltrations souterraines des eaux pluviales, mais il paraît résulter de l'étude approfondie des avens de Vaucluse que cette fontaine a une origine très ancienne et que le creusement des collecteurs souterrains sont antérieurs au pléistocène, tout au moins d'âge pliocène, sinon de la fin du miocène.

— M. Alfred PICARD est présenté en première ligne pour la place d'académicien libre, en remplacement de feu M. de Jonquières; puis viennent par ordre alphabétique en seconde ligne. MM. Léon Labbé et Jules Tannery, et en troisième ligne MM. Gréhan et Vallot.

Séance du 3 février. — Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique. Note de M. MOISSAN.

L'hydruure de potassium en agissant sur l'acide carbonique donna lieu à une vive réaction avec production d'acide formique, avec l'oxyde de carbone on obtient aussi de l'acide formique.

— Sur certains cas d'adhérence d'un liquide visqueux aux solides qu'il baigne. Note de M. P. DUHEM.

— Nouvelles observations sur les plis de la craie phosphatée dans la Somme. Note de M. GOSSELET.

— M. GAUDRY présente à l'académie un travail sur la comparaison des dents de l'homme et des singes anthropomorphes.

— M. Alfred PICARD est nommé membre libre en remplacement de M. de Jonquières au deuxième tour de scrutin par 40 voix contre 32 attribuées à M. Léon Labbé et 1 à M. Tannery.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial. Brünner de 0,16 m.) pendant le second trimestre de 1901. Note de M. J. GUILLAUME.

— Recherches des ondes hertziennes émancées du soleil. Note de M. Ch. NORDMANN.

Il résulte de cette note que le soleil n'émet pas de radiations électriques se propageant le long des fils et capables d'impressionner les radioconducteurs, ou que, s'il en émet, elles sont complètement absorbées par son atmosphère et les parties supérieures de l'atmosphère terrestre.

— Quelques remarques sur les fonctions entières. Note de M. Edmond MAILLET.

— Variations de la force électromotrice et du coefficient de température de l'élément Daniell avec la concentration du sulfate de zinc. Note de M. J. CHAUDIER.

1° En partant de la saturation, la force électro-motrice d'un élément Daniell croît quand la concentration du sulfate de zinc diminue, passe par un maximum pour une solution à 1/2 % puis décroît pour des concentrations plus faibles; 2° Le coefficient de température d'abord négatif, croît et s'annule pour une concentration comprise entre 7 et 8 % ainsi que l'a indiqué Helmholtz; mais, après avoir atteint un maximum positif, il décroît et s'annule de nouveau pour une solution de sulfate de zinc à 1/2 %. Au delà il continue à décroître quand la concentration diminue; 3° L'élément Daniell fournit un étalon de force électromotrice indépendant de la température quand il est constitué par une solution de sulfate de cuivre saturé et une solution de sulfate de zinc, soit à 7,5 %, soit à 1/2 %; 4° on constate que la tension de dissolution du zinc dans le sulfate décroît très rapidement dans les solutions étendues; 5° La quantité de chaleur dégagée dans les réactions chimiques du Daniell ne varie pas toujours dans le même sens lorsqu'on fait varier la dilution. Elle décroît d'abord quand la concentration diminue; elle passe par un minimum pour une solution de sulfate de zinc à 4 % et croît ensuite lorsque la concentration tend vers zéro.

— Sur l'observation galvanométrique des orages lointains. — Note de M. JJ. LANDERER.

— Comparaison entre les propriétés de l'hydrogène sélénié et celles de l'hydrogène sulfuré. Note de MM. de FORCRAND et FONZES DIACON.

Voici le tableau d'un certain nombre de comparaisons entre ces deux corps.

	H ² S	H ² Se
T Température d'ébullition sous 760 millimètres (en degrés absolus).	211°,4	231°
T _c Température critique.	373°,2	410°
T _b	0,566	0,564
P _c Pression critique	92 atm.	91 atm.
T _f Température de fusion	187°	209°
D Densité liquide à la température d'ébullition	0,86	2,12
PM		
D Volume moléculaire	39,53	38,11
L Chaleur de volatilisation ou de liquéfaction	4230 cal.	4740 cal.
L		
T Relation de Trouton.	20,01	20,52

	H ² S	H ² Se
C Chaleur de formation de l'hydrate	16340 cal.	16820 cal.
t température pour laquelle l'hydrate a une tension de 760 millim. en degrés absolus	273°,35	281°
S Solubilité à + 4°	4,04 vol.	3,77
+ 9°,65	3,60 »	3,43
+ 13°,2	3,30 »	3,31
+ 22°,5	2,75 »	2,70

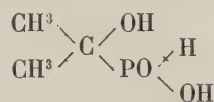
On voit quelles grandes analogies existent entre les deux composés.

— Sur l'action du lithium ammonium sur l'antimoine et les propriétés de l'antimoniure de lithium. Note de M. P. LEBEAU.

Le lithium d'ammonium réagit sur l'antimoine en donnant un composé ayant pour formule SbLi^3 , comme le produit obtenu par électrolyse. Ce corps se dissout dans l'ammoniaque liquide et s'y unit pour former la combinaison SbLi^3 , AzH^3 . L'antimoniure de lithium est beaucoup moins fusible que ses éléments constituants.

— Sur l'acide oxyisopropyl-hypophosphoreux. Note de M. C. MARIE.

L'acide oxyisopropylhypophosphoreux obtenu d'après la méthode indiquée (*C. R.*, t. CXXXIII, p. 220) peut être purifié en le traitant fondu par l'éther sec qui favorise la formation d'une partie restant liquide quand on provoque, après refroidissement, la cristallisation de la masse à 110-120°C. le corps se dédouble en acide hypophosphoreux et acétone. Il fond à 45°C. Il réduit le bichlorure de mercure et les sels ferriques. Il se combine aux aldéhydes pour former des acides mixtes. C'est un acide monobasique qui doit répondre à la formule de constitution suivante :



— Sur l'hydrolyse de l'uréthane pyromucique. Note de M. R. MARQUIS.

L'hydrolyse au moyen de la chaux éteinte de l'uréthane méthylique obtenu par l'action de l'acide pyromucique sur l'alcool méthylique a donné naissance à un corps cristallisé fusible à 46°. Ce nouveau dérivé n'est pas de la furfuranamine. Ce n'est pas une base et il ne se combine pas au chlorure de platine, ni à l'iodure de méthyle. En revanche, il paraît donner une combinaison avec la phénylhydrazine; en solution acétique on a pu isoler une faible quantité d'un produit fondant à 164°-165°C.

— Action de l'acide nitrique sur les vératrols trichloré et tribromé. Note de M. H. COUSIN.

L'action de l'acide nitrique sur les vératrols trichloré et tribromé donne naissance à des dérivés mononitrés de vératrols trisubstitués. Dans ce cas la réaction est tout à fait différente de celle obtenue avec les vératrols tétrachloré et tétrabromé; car ici il se forme des orthoquinones tétrasubstituées, par saponification des fonctions éthers et oxydation des phénols correspondants. L'action de l'acide nitrique sur les vératrols trisubstitués peut être rapprochée de la réaction de l'acide nitrique sur le vératrol dibromé, qui donne un vératrol dibromé mononitré.

De même la réaction est toute différente de celle des gaiacols trisubstitués qui, traités par l'acide nitrique, donnent des dérivés du diphényle, dérivés qui ne contiennent pas d'azote et appartiennent à la classe des quinones.

— Sur quelques dérivés de la glucamine. Note de M. E. ROUX.

La glucamine dissout l'hydrate de cuivre en donnant un dérivé cuprique cristallisé en paillettes rectangulaires bleu clair.

Le picrate de glucamine fond à 137°; le chloroplatinate à 116°-118°. Avec le chlorure d'acétyle la glucamine fournit un dérivé pentacétylé dont le chlorhydrate fond à 170°C.

Avec l'anhydride acétique on obtient un dérivé hexacétylé fusible à 70°.

L'aldéhyde benzoïque s'unit à la glucamine pour produire une benzalglucamine. Le cyanate de potassium réagit sur la glucamine pour donner naissance à une glucamine urée fusible à 149° et ayant un pouvoir rotatoire égal à -12°,50. L'isocyanate de phényle donne avec la glucamine une glucamine phénylurée fusible à 174° C., avec l'isocyanate de phényle en excès on obtient une glucamine phénylurée penta-carbamique fusible à 305° (?). On obtient ces phénylurées en opérant en solution pyridique. L'isosulfocyanate de phényle ne donne pas de thio-urée mais un composé qui prend également naissance par l'action du sulfure de carbone sur la glucamine.

— Action du chlorure d'aluminium sur quelques anhydrides en solution chloroformique. Note de M. MARCEL DESFONTAINES.

Le chlorure d'aluminium en réagissant sur les anhydrides α -diméthylglutarique et α -diméthylsuccinique qui ont un carbone tertiaire fournit avec le premier de ces acides l'isocapro lactone par simple perte de CO dans le carboxyle le plus substitué de l'acide et élimination d'eau dans l'acide alcool formé. En même temps il se forme de l'acide pyrotérébique.

L'anhydride α -diméthylsuccinique donne dans les mêmes conditions de l'acide diméthylacrylique. Les anhydrides pyrotartrique et α -méthylglutarique ne donnent par l'action du chlorure d'aluminium, ni valérolactone, ni acide incomplet.

— Sur les opisthobranches recueillis en 1883, par l'expédition du *Talisman*. Note de M. VAYSSIÈRE.

— Constitution lympho-myéloïde du stroma conjonctif du testicule des jeunes Rajidés. Note de M. A. POLICARD.

— Sur les homologues de la cellule interstitielle du testicule. Note de M. P. STÉPHAN.

— Sur la structure des racines tuberculeuses du *Thrinicia tuberosa*. Note de MM. MAIGE et GATIN.

— Sur le *Ksopo* ou *Tanghin* de *Menabé*, poison des Sakalaves (*Menabea venenata*. H. Bn). Note de M. PERROT.

Il résulte de cette note que la plante toxique de Baillon dont l'existence avait été mise en doute existe bien réellement.

— Etude chimique du granit de Flamanville. Note de M. LECLÈRE.

— Sur la transformation des matières grasses en sucres dans les graines oléagineuses en voie de germination. Note de M. P. MAZÉ.

La digestion des matières grasses dans les graines en voie de germination se fait par fixation successive d'oxygène avec, probablement, une légère perte de carbone, pour aboutir en dernière analyse aux sucres.

— Recherches sur le fonctionnement des muscles antagonistes dans les mouvements volontaires. Note de M. ATHANASIU.

— A propos d'une note de M. Pizon sur une théorie mécanique de la vision. Note de M. Raphaël DUBOIS.

— La vigne et le *cæpophagus echinopus*. Note de M. S. JOURDAIN.

MM. Mangin et Viala avaient considéré le carphagus échinopus, sorte d'acarien, comme occasionnant une maladie qui sévit spécialement sur la vigne végétant dans des terrains tourbeux et argileux laissant difficilement filtrer les eaux pluviales. D'après la présente note, la maladie en question ne serait pas due à cet acarien détriticoles mais serait le résultat des mauvaises conditions physiologiques de la vigne.

— Un nouveau cas de trichosporie observé à Nancy. Note de M. Paul VUILLEMIN.

— Contribution à la connaissance de l'action de la lécithine sur les éléments figurés du sang. Note de MM. STASSANO et BILLON.

Les conclusions de cette note confirment l'augmentation déjà signalée du nombre des hématies, elles montrent en outre que la résistance de ces cellules augmente également. A l'égard des globules blancs elles établissent que la lécithine provoque une poussée considérable de mono-nucléaires.

— Etiologie de la peste bovine. Note contenue dans un pli cacheté déposé le 24 juillet 1899, par MM. NICOLLE et ADIL-BEY.

— Sur une chute de pluie observée à Périers (Manche). Note de M. SEBILLAUT.

Séance du 10 février. — M. le Président donne lecture du décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection de M. Alfred Picard en remplacement de M. de Jonquières, décédé.

— Sur un traitement spécifique très puissant des fièvres paludéennes. Note de M. A. GAUTIER.

L'auteur propose comme remède spécifique puissant contre le paludisme, le monométhylarsinate sodique qui est très peu toxique. Ce sel supprime complètement l'anémie palustre. Toutefois il reste à déterminer les doses les plus favorables, soit qu'on donne le médicament par voie hypodermique, soit qu'on l'introduise par la bouche.

— Sur la cristallisation du sesquioxyde de chrome. Note de M. A. DITTE.

Quand on calcine au rouge vif un mélange de bichromate de potassium et de chlorure de sodium, on obtient après traitement par l'eau de la masse refroidie, un sesquioxyde vert de chrome en paillettes brillantes menues et onctueuses. Le mécanisme de cette réaction a été mal expliqué. On a admis que le bichromate se décomposait en chromate neutre et acide chromique qui, à son tour, se décomposait en oxyde de chrome et oxygène et que l'oxyde formé se dissolvait dans le chlorure de sodium. Or, ce n'est pas ainsi que les choses se passent. Il se forme du chlorochromate de sodium qui se détruit immédiatement en donnant de l'oxygène, du chlore et de l'acide chlorochromique; ce dernier se dégageant de la masse est détruit en donnant de l'oxyde de chrome qui cristallise en formant des paillettes plus ou moins foncées, suivant la température à laquelle elles ont pris naissance.

— M. HENRIET adresse des « recherches sur l'air atmosphérique ».

— M. PRIEUR adresse, de Constantine, un mémoire relatif à la direction des aérostats.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance la deuxième édition de l'ouvrage de M. BERTIN « les chaudières marines. »

Il signale également : 1° Le premier fascicule du tome III de l'ouvrage de M. A. LACROIX : « Minéralogie de la France et de ses colonies ; 2° « L'Atlas des colonies françaises » dressé par Ordre du Ministre des Colonies, par M. Paul PELET.

— Détermination exacte de la trajectoire des aérostats par rapport au sol. Note de M. H. DESLANDRES.

— Radioconducteurs à contact unique. Note de M. Edouard BRANLY.

— Application des galvanomètres thermiques à l'étude des ondes électriques. Note de M. L. de BROGLIE.

— Tubes de force d'un champ magnétique rendus visibles par les rayons cathodiques. Note de M. H. PELLAT.

— Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les aldéhydes; synthèse d'alcools secondaires à fonctions acétylénique. Note de MM. MOUREU et DESMOTS.

La condensation des carbures acétyléniques avec les aldéhydes autres que le méthylal conduit à l'obtention d'alcools secondaires acétyléniques complètement inconnus. Il suffit de faire réagir une molécule d'aldéhyde dissous dans l'éther absolu refroidi à -5° sur une molécule du carbure sodé également dissous dans l'éther et refroidi, on agite continuellement et quand le carbure a disparu on verse sur la glace pilée. On décante la couche éthérée, on la sèche, l'on soumet à la distillation et l'on rectifie à l'air libre, puis sous pression réduite. Un certain nombre d'alcools secondaires acétyléniques ont été ainsi préparés. Ils forment avec le sublimé une combinaison insoluble et réduisent à chaud le nitrate d'argent ammoniacal; tandis que le nitrate d'argent en solution alcoolique les laisse intacts.

— Sur quelques phénols iodés. Note de M. P. BRENAIS.

Dans l'action de l'iode sur le phénate de soude en suspension dans le sulfure de carbone, M. Schall, a obtenu avec l'orthoiodophénol du triiodophénol et un diiodophénol, dont il n'a pas donné la constitution. Les recherches consignées dans la présente note établissent que le dérivé triiodé est le composé $\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_2\text{I}_3$ (1, 2, 4, 6), le diiodé étant $\text{OHC}_6\text{H}_2\text{I}_2$ (1, 2, 6).

— Action de l'acide arsénique sur le pinène. Note de M. P. GENVRESSE.

L'acide arsénique joue très peu le rôle d'oxydant vis-à-vis du pinène; il s'est bien formé un peu de cymène, mais suivant les proportions d'acide employé on a obtenu surtout ou du pinène ayant une odeur différente de celle de l'essence de térébenthine, ou du terpinène et d'autant plus de terpinène que l'on employait davantage d'acide. Il se forme toujours un peu de terpinéol. L'acide arsénique pourrait permettre une préparation industrielle du terpinène.

— Vascularisation des corps surrénaux chez les *Scyllium*. Note de M. Ed. GRYNFELTT.

— Sur le *Menabea venenata* (Bn) qui fournit, par ses racines, le *Tanghin* de Ménabé ou des Sakalaves (poison d'épreuve), encore dénommé *Kissoumpa* ou *Kimanga* à Madagascar, sa patrie. Note de M. Edouard HECKEL.

Baillon avait placé le *Menabea* dans les Asclépiadées Périplacées en créant le genre nouveau *Menabea*. Or, d'après l'examen fait par M. Heckel, cette plante ne se rattache pas aux Périplacées, mais aux Cynanchées.

Sur les effets du commensalisme d'un amylomyces et d'un *Micrococcus*. Note de M. PAUL VUILLEMIN. Si l'on cultive sur la pomme de terre un *Micrococcus* rose d'espèce indéterminée qui se développe sur les milieux maltosés, il reste stérile. Mais si l'on y joint du *Mucor Rouxianus* qui saccharifie l'amidon en produisant du maltose, le *Micrococcus* se développe. En conséquence, le *Mucor* a donc permis la transformation du microbisme latent en microbisme actif et se manifeste en fournissant au *Micrococcus* le maltose qui faisait primitivement défaut dans la pomme de terre.

— Découverte d'un nouvel horizon calcaire lacustre fossilifère intercalé dans les mollasses miocènes de l'Ariège. Note de M. G. VASSEUR.

— Sur le granite alcalin du Filfila (Algérie). Note de M. Pierre TERMIER.

— Nouveau procédé d'analgésie des dents par l'électricité. Note de MM. REGNIER et DIDSBUY.

— Appareils pour les aveugles. Note de M. DUSSAUD.

— MM. BERTRAND et CORNAILLE adressent une note faisant suite à leurs communications précédentes et intitulées : « La pièce quadruple des Félicinées et ses réductions ».

— M. Em. POZZI. Escot adresse une note « Sur l'oxydase de la levure ».

Séance du 17 Février. — Etude des conditions à réaliser dans l'exécution des clichés pour obtenir l'homogénéité et le maximum d'exactitude dans la détermination des coordonnées des images stellaires. Formules pour évaluer l'influence de l'ensemble des causes d'erreur qui altèrent les résultats. Note de M. LOEWY.

— Appareil pour mesurer les différences de longitude à l'aide de la photographie. Note de M. G. LIPPMANN.

— Action de l'hydruure de potassium sur l'iodure d'éthyle et le chlorure de méthyle. Nouvelles préparations de l'éthane et du méthane. Note de M. H. MOISSAN.

L'hydruure de potassium réagit en tube scellé entre 180° et 200 sur l'iodure d'éthyle et de chlorure de méthyle en hydrogénant le groupe éthyle ou méthyle pour former de l'éthane ou du méthane et en même temps de l'iodure ou du chlorure de potassium. Il n'y a ni dépôt de charbon, ni mise en liberté d'iode ou de chlore.

— Etude sur les vignobles à hauts rendements du midi de la France. Note de M. MÜNTZ.

Il est facile d'amener une vigne donnant déjà une bonne récolte normale, à produire une récolte beaucoup plus élevée en opérant une taille qui laisse un plus grand nombre de bourgeons, ce qui provoque un développement végétal très grand, étant donné d'ailleurs que la terre est suffisamment fertile. Mais quand cette production est très intense, elle diminue la qualité du vin, principalement son degré alcoolique et par suite sa valeur marchande. Or, les vins de qualité ayant un degré élevé comme on les obtient dans les vignobles à rendements modérés, trouvent encore des acheteurs, mais les uns, légers, des vignes à haute production sont d'un écoulement difficile et sont une cause de dépréciation pour les autres vins. Il y aurait donc, dans la période que nous traversons, plus d'avantage à modérer la production pour obtenir des vins supérieurs, qu'à l'exagérer par des pratiques qui aboutissent à des rendements énormes de vins de qualité faible.

— Sur le dosage des sucres dans le sang. Note de MM. LÉPINE et BOULUD.

Le dosage des matières sucrées dans le sang est fait au moyen de la réduction des sels de cuivre et du polarimètre : 1° dans l'extrait de sang tel qu'on l'obtient par le procédé indiqué dans la note du 15 juillet 1901; 2° dans le même extrait chauffé pendant trois minutes à 100° C., en présence de HCl (pour détruire la conjugaison de l'acide glycuronique); 3° dans le même extrait, après fermentation totale du sucre au moyen de la levure de bière; 4° dans le même extrait, éventuellement après l'emploi de l'invertine ainsi que l'a indiqué récemment M. Bourquelot.

La nécessité de cette série de dosages résulte du fait que si l'on n'opère qu'avec l'extrait alors même que l'on a recours à la réduction et au polarimètre, on n'arrive pas le plus souvent, à obtenir le chiffre exact des sucres contenus dans le sang.

— De l'action mécanique de la gélatine sur les corps solides et sur le verre en particulier. Note de M. CAILLETET.

La gélatine adhère si fort au verre qu'on ne peut l'en détacher qu'en enlevant des lamelles d'épaisseur variable. Lorsqu'on dissout dans la gélatine des sels facilement cristallisables et n'ayant pas d'action chimique sur elle, il se produit sur le verre des dessins gravés d'apparence cristalline. L'action que la gélatine exerce en se desséchant, sur les surfaces sur lesquelles elle est appliquée, est tellement énergique qu'il peut se produire une rupture. C'est ce qui arrive lorsqu'on étend de la gélatine sur un tube ou vase cylindrique en verre mince.

— M. Ch. ANDRÉ est nommé membre correspondant pour la section d'astronomie en remplacement de M. GOULD.

— Perturbations du grand axe des petites planètes. Note de M. Jean MASCART.

— Sur les fonctions quasi-entières. Note de M. Edmond MAILLET.

— Sur une classe d'équations aux dérivées partielles intégrales par approximations successives. Note de M. R. d'ADHÉMAR.

— Sur quelques transformations de contact. Note de M. de TANNENBERG.

— Sur une forme de thermomètre électrique. Note de M. Georges MESLIN.

— Recherches sur les gaz ionisés. Note de M. LANGÉVIN.

— Sur la transparence des liquides conducteurs par les oscillations hertziennes. Note de M. Charles NORDMANN.

Conductibilité des diélectriques liquides sous l'influence des rayons du radium et des rayons de Röntgen.

— Champs de forces moléculaires. Note de M. LEDUC.

— Un second semestre d'observations météorologiques à Quito. Note de M. GONNESSIAT.

— Sur le chlorure de praséodyme. Note de M. Camille MATIGNON.

Le chlorure avec $7\text{H}_2\text{O}$ commence à fondre à 108° en perdant $6\text{H}_2\text{O}$. Il est très soluble dans l'eau, sa solution saturée à 13° possède une densité égale 1,687, 100 parties d'eau dissolvent 334,2 parties de sel hydraté et 103,9 de sel anhydre. En solution chlorhydrique étendue sa solubilité diminue, elle augmente avec la température et à 100° on peut ajouter à une petite quantité d'eau une quantité illimitée du sel hydraté. La solution concentrée de chlorure de praséodyme dissout abondamment à chaud l'oxalate de praséodyme et par refroidissement il se dépose des cristaux d'oxalochlorure. Le sel à $7\text{H}_2\text{O}$ a une chaleur de dissolution égale à $+5,3$ cal. à 17° . Le chlorure anhydre se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur considérable $+33,9$ cal. à $+18^\circ$, la chaleur de formation du sel hydraté à partir de l'eau et du sel anhydre est égale à $+18,8$ cal. Très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chlorure de praséodyme ne se dissout pas dans les chlorures métalloïdiques.

— Sur la diapédèse des leucocytes chargés de lécithine et sur l'absorption de la lécithine par l'endothélium vasculaire. Note de MM. STASSANO et BILLON.

A la suite de recherches faites sur la membrane périésophagienne de la grenouille, MM. Stassano et Billon tirent les conclusions suivantes. Les leucocytes mononucléaires, après avoir grandi et s'être chargés en granulations basiques aux frais de la lécithine, sortent des vaisseaux pour se répandre dans l'économie. Les cellules endothéliales retiennent, à leur tour, la lécithine en se bourrant de granulations semblables. Les noyaux de toutes les cellules indistinctement qui figurent dans cette membrane accusent une activité plus marquée chez les grenouilles lécithinées que chez les grenouilles témoins en état de repos hivernal.

— Comparaison de la ponte chez les poules carnivores et chez les poules granivores. Note de M. Frédéric HOUSSAY.

Les poules nourries de viande ont fourni plus d'œufs que les poules exclusivement nourries de grains, en outre, leurs œufs sont plus lourds que ceux des granivores.

— Sur l'évolution des formations stoloniales chez les Syllidiens. Note de M. PRUVOT.

— Deux lianes à caoutchouc de l'Indo-Chine. Note de M. QUINTARET.

Parmi les nombreuses lianes à caoutchouc qui existent au Laos il en est deux qui sont importantes et qui sont à peu près indéterminées. La première qui a été considérée par M. Jumelle comme étant l'*Ecdysanthera micrantha* est bien, en effet, constituée par cette plante. Elle est désignée par les indigènes sous le nom de *Mak-khao-ngua* (c'est-à-dire fruits en cornes de bœuf). La seconde liane dénommée par les Laotiens, *Catang-Katiu*, qui veut dire caoutchouc et qui est le nom de toutes les lianes est aussi une Apocynée appartenant au genre *Micrechites*, c'est le *Micrechites Napeensis* ainsi que le désigne l'auteur parce qu'il l'a rencontré surtout aux environs de Napé (Laos).

— Sur l'origine et la différenciation des méristèmes vasculaires du pétiole. Note de M. BOUYGUES.

— Nouvelles observations sur le *Tanghin du Menahea* (*Menabea venenata* Bn) et sur sa racine tonique médicamenteuse. Note de M. Edouard HECKEL.

Dans cette note M. Heckel, dont les recherches ont été confirmées par M. le Prof. Schumann fait remarquer que M. Perrot dans sa note s'est absolument trompé sur le genre auquel appartient le *Menabea*. La racine de cette plante est employée, non seulement comme antisiphilitique, mais encore comme amer nauséeux purgatif, tambavin, émétocathartique et antidépresseur.

— Sur les propriétés des franges de réflexion des lames argentées. Note de M. HAMY.

— M. Pozzi-Escot adresse une note sur les hydrogénases du sang et la propriété catalytique de la fibrine.

M. STUART MENTEATH adresse une note sur l'origine du *fisch* des Pyrénées.

— M. BERRUBÉ adresse une note relative à un *aéro-plane* et demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 14 novembre 1887.

Séance du 24 février. — Sur les transcendantes méromorphes définies par les équations différentielles du second ordre. Note de M. Paul PAINLEVÉ.

— Sur l'origine des formations stoloniales chez les vers annelés. Note de M. Ed. PERRIER.

— Sur l'impossibilité de certains régimes permanents au sein de fluides visqueux. Note de M. P. DUHEM.

— M. BAILLAUD est nommé membre correspondant pour la section d'astronomie en remplacement de M. Souillart décédé.

— MM. BROUARDEL, LAVERAN et ROUX sont présentés comme candidats à une place à attribuer à l'Académie dans le comité consultatif d'hygiène publique en France.

— Sur quelques transformations de Bäcklund. Note de M. GOURSAT.

— Application de l'arc chantant de Duddell à la mesure des faibles coefficients de selfinduction. Note de M. Paul JANET.

— Sur un électromètre capillaire. Note de M. Pierre BOLEY.

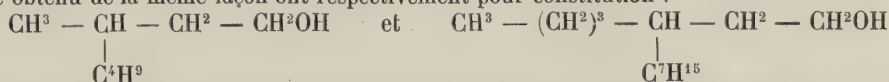
— Sur quelques propriétés de l'azobenzène et de l'hydrazobenzène. Note de M. FREUNDLER et BÉRANGER.

La réaction de Friedel et Crafts ne peut être utilisée pour la préparation des azoïques à fonction cétonique. En outre quand on chauffe l'azobenzène avec l'anhydride acétique au lieu d'obtenir le diacétylazobenzène, on obtient une combinaison moléculaire de ce dernier avec l'azobenzène. Ce corps fond

à 98°. Cette combinaison est unique, dans la série ni l'hydrazobenzène, ni son dérivé monoacétylé, ni l'acétanilide n'ont été combinés à l'azobenzène.

— Sur la constitution des alcools dibutylrique et diœnanthylrique. Note de M. GUERBET.

L'alcool dibutylrique obtenu en chauffant l'alcool butylique avec son dérivé iodé et l'alcool diœnanthylrique obtenu de la même façon ont respectivement pour constitution :



La soudure des deux molécules alcooliques, d'où résulte leur formation s'est faite par le deuxième atome de carbone à partir du groupement fonctionnel.

— Sur l'état polymérisé de l'indigotine ordinaire et la transformation isomérique de l'indigotine en indirubine. Note de M. MAILLART.

Le bleu indigo extrait par le chloroforme et qui n'a pas encore cristallisé, diffère donc de l'indigotine généralement connue par deux caractères au moins : 1° La solubilité beaucoup plus grande dans le chloroforme ; 2° la faculté de transformation en indirubine par séjour dans le chloroforme acide. Ces différences s'expliquent fort bien si l'on considère ces deux bleus comme polymères l'un de l'autre et en attribuant la formule la plus compliquée à la forme la plus stable. Il faudrait donc doubler la formule de Bayer.

— Sur quelques réactions obtenues à l'aide de l'amalgame de magnésium. Note de M. MEUNIER.

L'amalgame de magnésium réagit sur l'alcool éthylique même à froid pour former de l'éthylate de magnésium. Il permet de préparer des carbures saturés au moyen des iodures alcooliques. En réagissant sur les aldéhydes il fournit des dialcools secondaires. Ainsi avec l'aldéhyde ordinaire il donne le β - γ -dioxybutane.



— Sur la constitution de l'acide taririque. Note de M. ARNAUD.

L'acide taririque extrait par M. Arnaud d'un glycéride contenu dans la graine d'une Taririée originaire du Guatemala possède une triple liaison acétylénique. Il donne par oxydation énergique, soit par le permanganate, soit par l'acide nitrique un mélange formé d'acide adipique et d'acide laurique. La formule de constitution est donc :



— Méthode nouvelle de caractérisation des pseudo-acides. Application aux éthers oximido-cyanacétiques. Note de M. MULLER.

— Sur quelques dérivés de la méthylnonylcétone. Note de M. CARETTE.

La méthylnonylcétone se combine à l'acide cyanhydrique mais il faut pour cela ajouter quelques gouttes d'ammoniaque. On obtient ainsi un nitrile alcool, qui hydrolysé donne l'acide alcool correspondant en même temps que l'amide alcool résultant de la fixation d'une seule molécule d'eau sur le nitrile alcool.

— Sur une importante cause d'erreur dans la recherche des diastases. Note de M. Pozzi-Escot.

La réaction de Schœnbein appliquée à la recherche des oxydases peut induire en erreur lorsqu'il y a des hydrogénases qui accompagnent l'oxydase. Dans ce cas la coloration bleue de la teinture de gaïac ne se produit pas.

— Sur l'analyse des glacures des produits céramiques. Note de M. V. de LUYNES.

Pour détacher la glasure de l'objet qu'elle recouvre on la dépolit faiblement, puis on étend dessus une faible couche de colle forte, après dessiccation et passage à l'étuve les fragments de colle sont mis en digestion avec de l'eau distillée, la colle se dissout et les lamelles d'enduit vitreux sont recueillies sur un filtre.

— Recherche des acides gras dans les eaux contaminées. Note de M. CAUSSE.

La recherche des acides gras dans les eaux permet de juger de leur degré de contamination, aussi est-ce une opération qu'il est indispensable de faire. Il suffit d'isoler ces acides sous forme de combinaison barytique.

— La résistance des globules rouges du sang déterminée par la conductibilité électrique. Note de M. CALUGAREANU et Victor HENRI.

— Sur une production conjuguée de l'indoxyle et de l'urée dans l'organisme. Note de M. Julius GNEZDA.

De l'augmentation et de la production simultanée d'indoxyle que l'on constate dans l'urine secrétée au cours de certaines affections, on peut conclure qu'il existe dans l'organisme une source d'indoxyle, d'origine non bactérienne résultant sans doute de l'oxydation d'un groupement indoxylrique dérivé de la molécule albuminoïde, oxydation liée à la production d'une certaine quantité d'urée.

— Sur l'asphyxie des gaz des fosses d'aisance. Note de M. HANRIOT.

Il ne saurait exister étant donné la composition du gaz des fosses d'aisance, aucun désinfectant capable de rendre respirable cet air vicié, qui contient, en moyenne : H^2S 0,03 ; AzH^3 : 3,2, CO^2 , 9,6, O^2 3,8, CH^4 28,6 ; H^3 , 9,3 ; Az^3 , 45,27.

Le seul moyen de rendre inoffensif l'air d'une fosse est d'y pratiquer une ventilation énergique au moment même où les ouvriers doivent y descendre.

— Sur la germination des *Onguekoa* et des *Strombosia*. Note de M. Ed. HECKEL.

— Sur la tectonique des environs de Biarritz, Bidart et Villefranque (Basses-Pyrénées). Note de M. LÉON BERTRAND.

— Sur l'existence de phénomènes de recouvrement dans la zone subbétique. Note de M. René NICKLES.

— Essai de carte géologique du Bambouk (Soudan français) à $\frac{1}{250\,000}$. Note de M. BOURDARIAT.

— Sur la constitution du sol subocéanique. Note de M. THOULET.

— M. VINCENT adresse une note « sur l'étude directe du mouvement d'un aérostat dirigeable ».

— M. BENZ adresse une note intitulée « Transformation de l'équation keplérienne dans une série de toute convergence ».

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADEMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI. — 1^{re} PARTIE

Livraison 725

MAI

Année 1902

L'INDUSTRIE DES PARFUMS CHIMIQUES ET DES PARFUMS NATURELS A L'EXPOSITION DE 1900

Par MM. Marc Tiffeneau, R. Bernard et P. Gloess.

L'industrie des parfums chimiques est de création toute récente : son développement est intimement lié aux progrès de la chimie organique, aussi a-t-elle subi une évolution des plus rapides. Bien qu'elle soit d'une importance que l'on ne peut comparer, même de bien loin, à celle de cette autre industrie de chimie organique : les matières colorantes, elle a su se créer, à côté des produits naturels, une situation qu'elle doit non seulement à la régularité et à la variété des méthodes chimiques employées, mais surtout à l'extraordinaire persévérance qu'elle a déployée pour imposer au commerçant routinier ses nouveaux produits, et pour arriver à la création d'espèces chimiques définies réalisant soit un parfum déjà connu, soit au contraire, un parfum absolument nouveau.

L'industrie des parfums naturels, à laquelle se rattache si intimement celle des parfums chimiques, est une industrie plusieurs fois séculaire, mais les progrès des sciences physiques et naturelles, et peut-être aussi le vigoureux essor imprimé par l'industrie naissante des parfums chimiques, ont puissamment contribué à la rajeunir ; c'est ainsi que les procédés empiriques d'autrefois ont enfin fait place aujourd'hui à des méthodes scientifiques et rationnelles ; aussi, cette industrie est-elle des plus prospères, et sa situation sur le marché de tout premier ordre. Loin de lui nuire, l'industrie des parfums chimiques n'a fait qu'augmenter ses débouchés en transformant les huiles essentielles en des parfums absolument nouveaux. Le but exclusif de l'industrie des parfums naturels est de fournir au commerce, sous les formes les plus parfaites, des extraits contenant l'intégralité du parfum des fleurs ; c'est à ce but fondamental que cette industrie doit la stabilité de sa situation.

Les importantes expositions des industries des parfums chimiques et des parfums naturels aux classes 87 (produits chimiques) et 90 (parfumerie), à l'exposition universelle de 1900, sont la preuve de leur puissante vitalité.

Avant de parcourir ces expositions, pour passer en revue les principaux échantillons présentés par les exposants, il convient d'étudier, d'une façon générale, les ressources et moyens d'action spéciaux dont dispose chacune de ces industries.

INDUSTRIE DES PARFUMS CHIMIQUES

Cette industrie se propose, ainsi que nous l'avons dit, de fournir au commerce des substances odorantes chimiquement définies.

Pour réaliser un tel but, elle peut procéder de deux façons ; ou bien extraire directement ces substances des essences naturelles qui les contiennent à l'état de mélange plus ou moins complexe, ou encore les préparer par voie synthétique, soit à partir des parfums chimiques naturels déjà isolés par elle, soit à partir de tout autre corps chimique.

1° *Extraction des parfums chimiques naturels.* — En général, ce sont les huiles essentielles fournies par l'industrie qui servent de matières premières pour l'extraction des parfums chimiques ; quelquefois, cependant, on s'adresse directement à la plante, c'est ainsi que la couma-

rine et la vanilline naturelles s'obtiennent par épuisement direct à la benzine des feuilles de liatrix ou des gousses de vanille ⁽¹⁾.

Pour extraire les principes constituants des huiles essentielles, on met à profit leurs propriétés physiques et chimiques. C'est ainsi que, par distillation, on parvient à fractionner systématiquement une essence; c'est ainsi également que, par des combinaisons chimiques diverses ou par le jeu des solvants en milieu variable acide, alcalin, neutre, on isole les divers composants à l'état de pureté.

La distillation à la pression ordinaire est de moins en moins usitée; la distillation à la vapeur d'eau pour le travail en grand et la distillation dans le vide avec rentrée de gaz inerte pour le travail de laboratoire, semblent jouir de la faveur générale.

Néanmoins, les produits obtenus par distillation fractionnée ne sont, généralement, pas absolument purs; aussi, cette méthode ne convient-elle que lorsque la complexité de l'essence n'est pas de nature à nécessiter des fractionnements laborieux (benzaldéhyde naturelle), ou encore lorsqu'aucune méthode chimique n'est applicable (linalol, estragol, etc.).

Par refroidissement énergétique de certaines essences préalablement rectifiées, on peut provoquer la cristallisation de leur principe odorant; un simple essorage à la turbine, ou encore une recristallisation par fusion ou dans un solvant, fournit alors le corps à un état de pureté très suffisant (menthol, cinéol, thymol, méthylnonylcétone etc.).

Les méthodes d'extraction basées sur les propriétés chimiques sont multiples et varient suivant la nature et la fonction chimique des corps en présence.

Les alcools peuvent toujours, en général, être transformés en éthers qui, par saponification, régénèrent l'alcool qui leur a donné naissance.

Or, les méthodes qui permettent d'isoler les éthers sont nombreuses; les unes consistent en de simples fractionnements par distillation, à condition, toutefois, d'avoir éthérifié l'alcool par un acide modifiant suffisamment le point d'ébullition: bornéol ⁽²⁾, rhodinol ⁽³⁾; d'autres sont basées sur ce fait que les éthers acides des acides polybasiques, tels que succinique ⁽⁴⁾, phtalique ⁽⁵⁾, camphorique ⁽⁶⁾, phosphorique ⁽⁷⁾, etc., fournissent des sels de sodium solubles dans l'eau, de sorte que les liqueurs alcalines enlèvent ces éthers aux mélanges complexes qui les contiennent.

Enfin, dans les mêmes conditions, l'aptitude à l'éthérification n'est pas la même pour tous les alcools, on peut ainsi séparer l'alcool phénylpropylique de l'alcool cinnamique ⁽⁸⁾.

On peut encore isoler les alcools en les engageant dans des combinaisons cristallisées; ainsi, le géraniol ⁽⁹⁾ forme, avec le chlorure de calcium sec, une masse solide, facilement purifiable, et dont on régénère le géraniol par action de l'eau; de même, le cinéol ⁽¹⁰⁾ fournit, avec certains acides, une combinaison cristallisée, facilement purifiable et décomposable par l'eau.

L'extraction des aldéhydes et des cétones par le bisulfite de soude est d'un emploi extrêmement fréquent (citral, aldéhydes benzoïque et cinnamique, méthylnonylcétone, pulégone, thuyone et même carvone ⁽¹¹⁾). Les combinaisons avec les ammoniacales substituées (hydroxylamine, phénylhydrazine, semicarbazide) sont précieuses lorsque les cétones ne se combinent pas ou difficilement au bisulfite de soude; l'élimination des impuretés se fait avantageusement par distillation dans un courant de vapeur qui n'entraîne pas les oximes ni les semicarbazones; celles-ci régénèrent facilement les cétones par l'action des acides dilués: irone ⁽¹²⁾, isoirone ⁽¹³⁾, jasmone ⁽¹⁴⁾.

Pour séparer d'autres cétones ⁽¹⁵⁾, on utilise certaines propriétés spéciales: c'est ainsi que la carvone donne, avec l'hydrogène sulfuré, une combinaison cristallisée, que l'on décompose ensuite par ébullition avec la potasse alcoolique.

Quant à l'extraction des phénols et des acides, c'est l'opération la plus élémentaire, puisque ceux-ci sont solubles dans les liqueurs alcalines.

Telles sont, dans leurs grandes lignes, les méthodes usuelles dont dispose l'industrie des parfums chimiques pour obtenir, à l'état de pureté, les substances odorantes contenues dans les essences; encore sommes-nous obligés de passer sous silence les méthodes de laboratoire, si complexes, qui ont permis l'étude complète des essences d'iris ⁽¹⁶⁾, de jasmin ⁽¹⁷⁾, de rose ⁽¹⁸⁾ et de neroli ⁽¹⁹⁾.

(1) La production de vanilline naturelle est très restreinte; bien que s'appliquant seulement aux vanilles avariées, aux vanillons, l'extraction en est peu rémunératrice, vu le bas prix de la vanille artificielle. — (2) BERTHELOT. — *Ann. chim., phys.* (3), LVI, 82. — (3) MONNET. — *D. R. P.*, 6609, *Mon. scient.*, brevets de 1894, p. 139. — (4) HALLER. — *C. R.*, CVIII, 1308 et CXII, 865, *Mon. scient.*, brevets de 1896, p. 91. — (5) TIEMANN et KRÜGER. — *Berliner Berichte*, XXIX, 901 (1896). — (6) HEINE (HESSE). — *Br. fr.* Réuniol, 238450, 1894, *Mon. scient.*, brevets de 1895, p. 46. — (7) TIEMANN. — *Berl. Ber.*, XXIX, 906, voir aussi *Mon. scient.*, brevets de 1895, p. 54. — (8) SCHIMMEL. — *D. R. P.*, 15284 (1899). — (9) BERTRAM et GILDEMEISTER. — *Journ., pr. Ch.* (2) LVI, 506. — (10) *Br. fr.* Eucalyptol, 240825 (1894), *Mon. scient.*, brevets de 1895, p. 174. — (11) *B. soc. chim.*, III, 23 (1900), p. 280. — (12) IRONE DE L'IRIS TIEMANN. — *Br. fr.* 229684 (1893), *Mon. scient.*, brevets de 1893, p. 320. — (13) ISO-IRONE DE COSTUS TIEMANN. — *Cert. ad. au br.* 229684. — (14) JASMONE, HEINE-HESSE. — *Br. fr.* 293124 (1899). — (15) WALLACH. — *Liebigs annalen*, 286, 119-143. — (16) TIEMANN et KRÜGER. — *Berichte*, XXVII. — (17) HESSE et MULLER. — *Monit. scient.*, XIII (1899, p. 787); XIV (1900, p. 434). — (18) H. WALBAUM. — *Berichte*, XXXIII (1900), 1903. — (19) ERDMANN. — *Mon. scient.*, X (1899), p. 806.

2° *Préparation des parfums chimiques synthétiques.* — Les méthodes synthétiques, actuellement employées pour la préparation des parfums artificiels, sont des plus variées, et leur description dépasserait le cadre de cet article; néanmoins, une esquisse rapide de toutes ces méthodes est nécessaire pour donner une exacte idée de l'état actuel de l'industrie des parfums chimiques.

ALCOOLS. — Parmi les principaux parfums de la classe des alcools obtenus par des méthodes chimiques, il faut citer deux alcools terpéniques : le terpinéol et le bornéol.

La matière première pour la fabrication du terpinéol est le pinène (térébenthène), celui-ci est tout d'abord transformé en terpine par l'hydrolyse à basse température, sous l'influence de divers agents, tels que l'acide azotique, l'eau oxygénée, etc., en opérant dans un dissolvant convenable, alcool éthylique (Deville), méthylrique (Ulder), etc.

Cette terpine est transformée en terpinéol par ébullition avec un acide approprié.

Le bornéol s'obtient par hydrogénation du camphre au moyen du sodium, en présence d'alcool ou d'éther ⁽¹⁾.

La formation d'éthers acétiques, par l'action de l'acide acétique sur les fonctions éthyléniques ⁽²⁾ a été appliquée, en en modifiant les conditions, à la préparation industrielle de l'iso-bornéol ou mieux de son éther acétique ⁽³⁾, il suffit, pour cela, de chauffer le camphène au bain-marie avec deux ou trois fois son poids d'acide acétique cristallisable, mélangé d'un dixième d'acide sulfurique à 50 %. Le camphène, qui, d'ailleurs, peut s'obtenir synthétiquement par divers procédés, tels que par isomérisation du pinène, est un sous-produit assez abondant de l'industrie des parfums synthétiques, car il est contenu dans les essences de camphre (saïrol) et de citronnelle (géraniol).

Cette méthode d'hydratation des carbures terpéniques ou sesquiterpéniques par le mélange acético-sulfurique de Bertram permettrait peut-être de tirer parti des sesquiterpènes; elle a été appliquée au caryophyllène de l'essence de girofle et elle fournit un alcool peu intéressant au point de vue de la parfumerie : le caryophyllénol.

La formation synthétique du géraniol, par isomérisation du linalol sous l'influence de l'anhydride acétique, donne un nouveau moyen d'obtenir cet alcool, base de nombreuses essences ⁽⁴⁾.

Outre ces quelques alcools terpéniques, il faut signaler un alcool aromatique, l'alcool benzylrique, moins intéressant que les précédents, mais qu'on a trouvé dans certaines essences et qu'on peut préparer, soit par saponification du chlorure de benzyle, soit par réduction de l'aldéhyde benzoïque par la potasse ou par le zinc et l'acide acétique.

Les phénols préparés synthétiquement par l'industrie des parfums chimiques sont rares, on peut, cependant, ranger dans ce groupe l'iso-eugénol. On l'obtient par isomérisation de l'eugénol, sous l'influence des alcalis; les rendements varient suivant les réactifs employés : Eugénol, potasse et alcool amylique (Tiemann) ⁽⁵⁾, eugénol et potasse fondante ⁽⁶⁾, potasse sur eugénol-sulfate de potassium (Verley) ⁽⁷⁾.

Les méthodes d'éthérification des alcools employées industriellement sont les méthodes classiques : éthérification directe par un courant de gaz chlorhydrique, ou encore ébullition avec de petites quantités d'acide sulfurique; soit, enfin, par action des anhydrides ou des chlorures d'acides.

Les éthers formiques semblent pouvoir tous s'obtenir avec l'anhydride mixte acéto-formique de M. Béhal ⁽⁸⁾, qui réagit sur les alcools, alors qu'au contraire l'éthérification directe ⁽⁹⁾ ne s'applique qu'à un certain nombre ⁽¹⁰⁾.

Enfin, certains procédés particuliers conduisent aux éthers, c'est ainsi que les éthers acétiques s'obtiennent, soit par l'action de l'acide acétique sur les carbures éthyléniques (voir plus haut), soit par réduction des aldéhydes par le zinc et l'acide acétique ⁽¹¹⁾, soit encore par chauffage des dérivés chlorés ou bromés avec l'acétate de potassium ⁽¹²⁾.

De même, l'action de l'iodure d'allyle sur une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium ⁽¹³⁾ donne l'essence de moutarde noire artificielle.

On a également réalisé la préparation synthétique de l'essence de moutarde blanche ⁽¹⁴⁾, par action de sulfure de carbone sur la para-oxyaniline et traitement consécutif du produit par le chlorure de mercure.

Il faut, enfin, signaler que, pour certains alcools peu stables, comme le linalol, l'éthérification doit s'effectuer par action des anhydrides d'acide sur l'alcool sodé ⁽¹⁵⁾.

Quant aux éthers alkylés des phénols, ils se préparent par action des iodures, bromures, chlorures, sulfates d'alkyle sur les phénols sodés.

(1) BECKMANN. — *Berichte*, XXI, page 321, ref. XXII, 912. — (2) BÉHAL et DESGRÈZ. — *Comp. rend.*, 114, 676, 677. B., 25, R., 463, *Mon. scient.*, 1892, pp. 388 et 523. — (3) BERTRAMM et WALBAUM. — D. R. P., 67255, *Journ. f. prakt. Chem.*, II, 49 (1894), 1, 2, *Mon. scient.*, brevets de 1894, p. 82. — (4) BOUCHARDAT. — *Mon. scient.*, 1893, p. 658. — (5) Brevet de Laire, 209149. — (6) D. R. P., 76982. — (7) Brevet Verley, 293452. — (8) D. R. P., 24900-24901, *Mon. scient.*, brevets de 1901, p. 37. — (9) BERTRAMM. — Br. fr. 221174, *Mon. scient.*, brevets de 1892, p. 375. — (10) SCHIMMEL. — D. R. P., 15284 (1899). — (11) TIEMANN. — *Ber.*, XIX, 355. — (12) SEELIG. — R. R. P., 41507, *Ber.*, 21, R. 77. — (13) BERTHELOT et LUCA. — C. R., 1855, 21. — (14) GILDEMEISTER et HOFFMANN. — Les huiles essentielles (édition française, 1900, page 495). — (15) TIEMANN. — *Ber.*, 31, 834.

La méthylation de l'aldéhyde protocatéchique, pour conduire à la vanilline, a donné lieu à de nombreux brevets (1) ayant tous pour but de bloquer préalablement, et avec certitude, l'oxhydrile en para, de façon à ce que la méthylation se fasse en méta.

ACIDES. — La plupart des acides (formique, butyrique, valérique, benzoïque, salicylique, etc.), qui sont utilisés pour la préparation des éthers employés en parfumerie ou dans l'alimentation, sont généralement fournis par des industries voisines; d'ailleurs, leurs modes de préparation sont classiques: il y a, toutefois, lieu de signaler le mode de préparation de l'acide formique (2), par saturation de SO_2H_2 fumant par l'acétylène; puis ébullition du produit dilué avec la baryte; l'eau-mère contient le formiate de baryum. Goldschmidt a, d'autre part, breveté une préparation des formiates, basée sur la réaction de Berthelot: action de CO sous pression sur les alcalis (3).

La coumarine, comme l'acide coumarique s'obtiennent en appliquant aux aldéhydes salicylique et benzoïque les réactions classiques de Claisen ou de Perkin (4).

ALDÉHYDES. — Les méthodes générales, qui permettent d'obtenir les aldéhydes aromatiques, sont nombreuses, la plus importante est, sans contredit, la méthode de Grimaux et Lauth (5), consistant à oxyder, par le nitrate de plomb, le groupement méthyle des carbures aromatiques après l'avoir préalablement chloré; mais ce procédé ne s'applique qu'au toluène et à ses homologues les plus voisins; pour les autres, la chloruration s'effectue d'une façon trop complexe et la réaction n'est plus applicable; toutefois, le principal inconvénient de ce procédé est de fournir une certaine quantité de produits chlorés dans le noyau, ce qui rend l'aldéhyde impropre à certaines de ses applications fondamentales, notamment en savonnerie.

Cet inconvénient disparaît dans le procédé breveté (6) par la Société chimique des usines du Rhône, qui consiste à oxyder directement le groupe méthyle par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique à 65 %.

Parmi les autres procédés généraux, il faut citer les méthodes de Tiemann au chloroforme, d'Etard, au chlorure de chromyle (7), de Bouveault, au chlorure d'éthylloxalyle (8), de Gattermann, au moyen du mélange des gaz chlorhydrique et oxyde de carbone (9), ou ceux à l'acide cyanhydrique (10).

Parmi les méthodes générales proposées en ces dernières années pour la préparation des aldéhydes, l'une des plus intéressantes, consiste à condenser, en présence de para-tolylhydroxylamine mélasulfonée, la formaldéhyde avec les amines (Br. français Geigy 280514) ou avec les phénols (Br. français Geigy 283920) dont la position para est libre, puis à hydrolyser par les acides le dérivé benzyldénique formé, de façon à obtenir des aldéhydes amidés ou des oxyaldéhydes.

Il y a aussi la réaction indiquée par Knoevenagel (11), permettant de préparer synthétiquement certaines aldéhydes terpéniques et consistant à faire agir le formiate d'éthyle ou d'amyle sur les cétones hydrocycliques; la fonction vinylique ainsi créée est transformée en amine aromatique, puis en imide, qui par hydrolyse fournit l'aldéhyde. D'ailleurs, la plupart des aldéhydes employées en parfumerie ne sont pas préparées par des méthodes générales, mais plutôt par des méthodes particulières.

La vanilline, le pipéronal et l'aldéhyde anisique sont obtenus par oxydation des composés propényliques correspondants ou de leurs isomères, isoeugénol, safrol, isosafrol, anéthol.

L'oxydation des chaînes propényliques par les agents physiques, ozone (12), électrolyse, est également employée pour la préparation de ces aldéhydes.

L'aldéhyde cinnamique s'obtient en condensant, par la réaction de Claisen, les aldéhydes benzoïque et acétique.

Pour obtenir les acétones aromatiques, on utilise la méthode de Friedel et Craft; toutefois, la benzophénone, peu employée d'ailleurs, s'obtient également par la méthode de Piria, distillation de benzoate de calcium.

La préparation de l'ionone, qui fait l'objet du brevet Tiemann et de ses nombreux certificats d'addition, comporte deux phases: la condensation du citral et de l'acétone en une cétone aliphatique, la pseudoionone qui se transforme, par isomérisation sous l'influence des agents acides, en ionone. L'ionone commerciale est un mélange de deux isomères α et β , dont la nature est, désormais, définitivement établie (13). Divers autres procédés conduisent également à l'ionone.

C'est ainsi qu'en remplaçant l'acétone par l'éther acétylacétique (14) ou par l'acétylacétone (15),

(1) Br. fr. 250008-259822 (usines du Rhône); D. R. P., 4770-4940 (*Moniteur scientifique*), 1895; D. R. P., Schering, 5152. — (2) SCHRÖTER. — *Lieb. annal.*, A., 303131. — (3) GOLDSCHMIDT. — D. R. P., 86419. — (4) Consultez les parfums artificiels, CHARABOT, 1900, p. 123 et 276. — (5) GRIMAUZ et LAUTH. — (*Bull. soc. chim.*) (2), VII, 106. — (6) Usines du Rhône, Br. fr. 276258 *Mon. scient.*, brevets de 1899, p. 14. — (7) ETARD. — *Ann. phys., chim.* (5), 22248. — (8) Usines de Thann, D. R. P., 9037. — (9) GATTERMANN et KOCH. — *Berichte*, XXV, 1622. — (10) GATTERMANN et son école. — *Berichte*, XXI. — (11) Br. fr. 296525. — (12) Br. fr. 248130, *Mon. scient.*, brevets de 1898, p. 268 et 1896, p. 75. — (13) TIEMANN. — B., XXXIV (1901). — (14) TIEMANN. — 7^e certificat d'addition au Br. fr. 229683, *Mon. scient.*, brevets de 1899, p. 63 et 180; XIV (1900), p. 19. — (15) KLIMONT. — Br. fr. 289201, *Mon. scient.*, XIV, p. 31.

on obtient des produits de condensation, qui se cyclisent sous l'influence des acides dilués et qui, par perte de CO_2 ou de CH_3CO , donnent l'ionone; enfin, on a également breveté l'obtention d'ionone (surtout β) par condensation de l'acétone avec un cyclocitral ⁽¹⁾ obtenu par isomérisation et décomposition du produit de condensation du citral avec l'acide cyanacétique.

LES PARFUMS CHIMIQUES A L'EXPOSITION

Deux nations seulement représentent l'industrie des parfums chimiques à l'Exposition universelle de Paris, 1900 : la France et l'Allemagne; mais, tandis que l'exposition de l'industrie chimie française est individuelle, celle de l'industrie allemande est collective; il en résulte qu'à première vue, et particulièrement en ce qui concerne les parfums chimiques, l'exposition allemande semble produire une impression plus nette et aussi plus favorable; de plus, les exposants français ont été disséminés çà et là, au lieu d'être rassemblés dans un même groupe.

Les organisateurs de l'exposition collective allemande ont, au contraire, créé pour les industries des huiles essentielles et les parfums chimiques une classe spéciale : la section VII. Nous ferons remarquer, cependant, que certaines maisons, s'occupant de parfums chimiques, n'exposent pas à la VII^e section, mais à une toute autre section (III^e) (Industrie des préparations et produits chimiques).

Ces quelques réserves faites, il faut reconnaître que l'industrie des parfums chimiques est admirablement représentée à l'Exposition de 1900 et que, sur ce terrain, la France ne le cède en rien à l'Allemagne.

1^o Exposition française

Fabriques de Produits organiques de Laire et Cie. — La maison de Laire et Cie expose près de deux cents produits groupés de la façon suivante :

1^{er} GROUPE. — Muscs artificiels.

Ce groupe, qui comprend la plupart des muscs artificiels connus, ainsi que les carbures ou dérivés qui s'y rattachent, est d'une grande originalité; presque tous ces produits sont de véritables curiosités scientifiques. Les deux muscs commerciaux, le trinitrobutyltoluène et le trinitrobutylxylène, que la maison de Laire et Cie expose, non pas sous leur forme commerciale habituelle, mais en magnifiques cristaux, peuvent être considérés comme les types fondamentaux des muscs artificiels.

En effet, si on remplace les carbures primitifs, toluène et xylène, par divers disubstitués benzéniques, tels que hydrindène, dihydrométaxylène, toluène métahalogéné, — sulfoné, — cyané ou encore métaéthoxylé, on obtient une série de composés à odeur de musc, ce sont les muscs artificiels trinitrés; ils sont représentés dans la vitrine de MM. de Laire et Cie, par le trinitrobutylhydrindène, le trinitrométhoxybutyltoluène et le trinitrobutyltoluène.

D'autre part, si, dans les deux muscs fondamentaux, toluénique et xylénique, on remplace l'un des trois groupements nitrés par l'un quelconque des groupements suivants : aldéhydique, acétonique, aminé, halogéné, cyané, azoïmidé, on obtient une autre série de corps à odeur musquée, ce sont les muscs artificiels dinitrés. Parmi les muscs dinitrés exposés, il faut citer les dinitro-cyanobutyltolyle et — xylyle, les dinitrochloro, — bromo, — iodobutylxylène, les dinitrobutyltoluidine et — xylidine, les dinitrobutyltolyl — et — xylilméthylcétone, les dinitrobutyltoluène — et — xylèneazoïmide.

Il y a lieu de signaler spécialement dans ce groupe l'aldéhyde dinitrobutylxyllylique avec les divers produits intermédiaires, l'acide butylxylglyoxylique et l'aldéhyde butylxyllylique, que l'on peut obtenir, par exemple, par l'élégante méthode de M. Bouveault, au chlorure d'éthyl-oxalyle.

2^e GROUPE. — Cétones à odeur de violette.

Ce groupe comprend, d'une part, les cétones naturelles isolées par Tiemann : l'irone de la racine d'iris ⁽²⁾, et l'iso-irone de la racine de costus ⁽³⁾, d'autre part, les cétones synthétiques obtenues à partir du citral, l'ionone de Tiemann ⁽⁴⁾, l'iso-ionone de E. de Laire ⁽⁵⁾, en même temps que les termes de passage dans les diverses opérations qui conduisent à ces composés : pseudo-ionone, pseudoiononecarbonate d'éthyle, acide iononecarbonique, acide citrylidèncyanacétique ⁽⁶⁾, etc.

A côté de ces composés, se trouvent rangés le citronellal et les deux citrals α et β , ainsi que leurs produits de transformation et corps voisins : géraniol, citronellol, méthylhepténone, méthylhepténol, etc. Les composés aldéhydiques ou cétoniques sont accompagnés de leurs semicarbazones cristallisées.

(1) STREBEL. — Br. fr. 282757, *Mon. scient.*, XIV, p. 92. — (2) Brevet français 229684 (1899).

(3) Certificat d'add. au br. fr. 229684. — (4) Brevet français 229683. — (5) Br. américain 600429, *Mon. scient.*, brevets de 1898, p. 183. — (6) Br. Strebel 282757, *Mon. scient.*, brevets de 1899, p. 202

Enfin, on rencontre également dans ce groupe le glucoside de la racine d'iris, l'iridine isolé en 1898 par Tiemann et G. de Laire ⁽¹⁾.

3° GROUPE. — *Composés appartenant à la classe des aldéhydes aromatiques.*

Ce groupe comprend tout d'abord la vanilline, ainsi que les nombreux composés qui s'y rattachent; produits naturels: coniférine, eugénol; produits de transformation et dérivés divers: glucovanilline, iso eugénol, acétyl et benzoyl-iso-eugénol; et, enfin, les dérivés mêmes de la vanilline, vanillylsulfite de sodium, méthylvanilline, acide vanillique et ses éthers.

Le pipéronal, ou aldéhyde pipéronylique, est exposé en lamelles incolores; il est accompagné du safrol, de l'isosafrinol et des acides pipéronylique et homopipéronylique.

Enfin, à côté de l'aldéhyde anisique, sont groupés l'anéthol, l'anisylsulfite de sodium, l'acide anisique et ses éthers.

Parmi les autres composés aldéhydiques, il faut signaler les aldéhydes exemptes de chlore: benzaldéhyde et aldéhyde cinnamique; et, enfin, d'autres aldéhydes, cuminique, salicylique, etc.

4° GROUPE. — *Composés terpéniques et sesquiterpéniques.*

Ce groupe comprend, parmi les carbures, les pinènes droit et gauche, le camphène, les limonènes droit et gauche et le dipentène, le caryophyllène et son isomère, le clovène, les deux bergaptènes, parmi les alcools, les linalols droit et gauche, l'isobornéol, le menthol, le santalol, le caryophyllénol, le terpinéol, ainsi que la plupart de leurs éthers formiques et acétiques; parmi les cétones, les deux menthones, la fénone, la carvone, la pulégone, etc.

Il y a lieu de signaler spécialement dans ce groupe, la terpine en filaments fins et soyeux, le terpinéol, l'hydrate de terpine, ainsi que l'isobornéol en gros cristaux, l'alcool caryophyllénique, d'un aspect analogue à l'amiante.

5° GROUPE. — *Alcools ou phénols divers et éthers.*

Dans ce groupe, on trouve les éthers formiques, acétiques, benzoïques, cinnamiques, salicyliques des alcools méthylique, éthylique, isobutylique, amylique, benzylique, les éthers du naphthol β , le carvacrol, et de très jolis cristaux de son isomère, le thymol, l'alcool benzylique, l'alcool cinnamique en masse cristalline, etc.

On rencontre également quelques produits non classés dans les autres groupes, la méthylnonylcétone, entièrement cristallisée, l'acétophénone et la benzophénone en volumineux cristaux; l'acide formique, la formamide, l'acétamide bien cristallisée, la chloralamide, etc.

6° GROUPE. — *Essences rectifiées et spécialités.*

Ce groupe se compose de quelques essences naturelles rectifiées ou déterpénées, ainsi que d'un certain nombre de spécialités obtenues par le mélange de divers corps naturels ou synthétiques, et employées comme matières premières en parfumerie, savonnerie, etc.

Tel est l'ensemble des produits exposés par MM. de Laire et Cie, il rend compte de tout l'effort scientifique et commercial qu'ils ont dû déployer pendant les dix dernières années pour soutenir avec vigueur la lutte contre la concurrence.

La Société Chimique des Usines du Rhône (8, Quai de Retz, Lyon) expose des parfums synthétiques divers. Elle était hors concours. Cette Société constituée en juillet 1895 au capital de trois millions de francs prenait la suite de la maison « Gilliard P, Monnet et Cartier » qui s'était occupée pendant une longue période d'années de la fabrication et de la vente des matières colorantes organiques. Par suite du développement continu de son importance son capital a été élevé successivement jusqu'à six millions de francs, chiffre actuel. Les diverses fabrications sont réparties dans deux usines lui appartenant en propre, situées l'une à Saint-Fons (Rhône), l'autre à La Plaine (Suisse) et dans deux usines succursales plus ou moins indépendantes situées l'une à New-York, l'autre à Pruzkow (Russie).

La superficie totale des deux usines de St-Fons et de La Plaine est d'environ 60 000 mètres carrés dont plus de 20 000 mètres carrés sont couverts de bâtiments. Dix chaudières d'une surface de chauffe totale de 1 200 mètres carrés fournissent la vapeur nécessaire aux diverses fabrications. La force motrice, électrique en majeure partie correspond à plus de 1 200 chevaux et est fournie, à l'usine de Saint-Fons, par la Société des Forces motrices du Rhône de Jonage, à l'usine de La Plaine, par la Société des Forces motrices de la ville de Genève. La quantité de matières premières consommées annuellement par ces deux usines est (pour ne parler que des plus importantes) de 14 000 000 kilogrammes de charbons, de 5 000 000 de kilogrammes de glace, de 2 500 000 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B, de 2 000 000 de kilogrammes de sels de soude, de 1 600 000 kilogrammes de produits de la distillation de la houille et du bois de 800 000 kilogrammes de sel marin.

(1) C. R. Acad. sc., t. CXVII, p. 438.

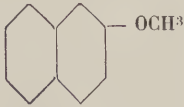
La direction technique de l'usine de Saint-Fons est assurée par MM. Perrussel directeur technique, Koetschet, sous-directeur technique et Grillet ingénieur en chef; celle de l'usine de La Plaine par M. Uhlemann.

La direction générale de la Société est assurée d'autre part par MM. G. Pertsch, directeur général, J. M. Cartier et A. Gilliard, administrateurs délégués et A. Bœsiger, P. Cartier et D^r R. Pfister, fondés de pouvoir.

La fabrication des parfums synthétiques forme un service spécial à l'usine de Saint-Fons. L'installation de ce service comprend trois ateliers de fabrication et un laboratoire d'essai. Son personnel se compose d'une dizaine d'ouvriers placés sous l'habile direction de M. Edouard Motto, ingénieur chimiste. Les différents types de parfums fabriqués par ce service peuvent se répartir en deux catégories. Dans la première se rangent les produits chimiques odorants, dans la seconde les divers mélanges de ces produits. Nous donnerons ici quelques détails sur les produits de la première catégorie.

PARFUMS FABRIQUÉS PAR LE SERVICE DES PARFUMS DE L'USINE DE ST-FONS

Nom du produit	Formule	Observations
Amandol (Benzaldéhyde exempt de chlore) Brevet français 276258. Brevet anglais 22121, 1897. D. R. P. n° 101221.	$C^6H^5 - CHO$	Ce produit obtenu par oxydation directe du toluène par un procédé breveté ne contient aucun dérivé chloré et est par suite bien supérieure à la benzaldéhyde obtenue à partir du chlorure de benzyle.
Aubépine (Aldéhyde anisique) Brevet français 276258. Brevet anglais 22121, 1897. D. R. P. n° 101221.	$C^6H^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$	Ce produit obtenu par oxydation directe est livré au commerce sous forme liquide et sous forme de cristaux. L'aubépine liquide sert aux usages les plus divers, l'aubépine cristallisée à la préparation des sachets et poudres parfumées.
Cinnamol (Essence de canelle synthétique) Aldéhyde cinnamique	$C^6H^5 - CH = CH - CHO$	Ce produit peut être utilisé comme substitut de l'essence de canelle de Ceylan. Son emploi met le parfumeur à l'abri des fluctuations du marché tout en lui évitant les inconvénients que comporte l'usage des essences naturelles d'un rendement variable et souvent falsifiées.
Coumarine	$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CO \\ O \end{cases}$	Beaux cristaux blancs représentant le principe odorant de la fève de Tonka, du mélilot, de l'aspérule et du Liathrix odoratissima.
Cinnamate de méthyle chimiquement pur (Fixateur pour eau de Cologne)	$C^6H^5 - CH = CH - COOCH^3$	Ce produit dont l'odeur est très douce et très persistante sert surtout à donner de la fixité aux extraits de fleurs, eaux et vinaigres de toilette. Il ne doit s'employer qu'en très petite quantité.
Héliotropine	$C^6H^3 \begin{cases} COH \\ O \\ O \end{cases} CH^3$	Ce produit est livré au commerce sous trois formes distinctes : L'Héliotropine cristallisée ou pipéronal chimiquement pur applicable aux savons, huiles, glycérines, etc. L'Héliotropine amorphe en poudre blanche possédant l'odeur suave de la fleur d'héliotrope et convenant aux sachets et aux poudres. L'Héliotropine liquide incolore est destinée plus spécialement aux extraits.
Lavandol (acétate de Linalyle pur)	$\begin{array}{c} CH^3 \\ \\ CH^3 - C = CH - CH^2 - CH^2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ CH^3, COO - C - CH^3 \\ \\ CH = CH^2 \end{array}$	Ce produit qui est le constituant principal des essences naturelles de lavande et de bergamotte a une odeur des plus délicates et des plus douces il est d'un rendement très avantageux.

Nom du produit	Formule	Observations
Linalol Diméthyl 2. 6. octadiène 2. 7. ol. 6.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Produit parfaitement pur dont l'odeur rappelle à la fois la rose et le citron. Sa limpidité le fait apprécier dans la préparation des savons transparents.
Néroline cristallisée (Ether méthylique du β -naphtol)		Produit chimiquement pur cristallisé en lamelles brillantes et nacrées, doué d'une odeur douce excessivement persistante rappelant le néroli. Peut s'employer seul ou en mélange pour diminuer la fugacité de certaines essences (Ylang-Ylang, Jasmin, Réséda, etc.)
Rhodinol Brevet français 230540. Brevet anglais 15771, 1894. D. R. P. 80007. Mélange de 80 % Diméthyl 2. 6. octadiène 2. 6. ol 8 (géraniol) et de 20 % de citronellol ou Diméthyl 2. 6. octène 2 ol 8.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \quad \text{Géraniol}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Citronellol	Produit incolore préparé par un procédé breveté et ayant une composition chimique identique à celle de la portion alcoolique de l'essence de rose naturelle qu'il peut remplacer dans tous ses usages. Produit toujours identique à lui-même, son emploi évite aux parfumeurs les nombreux mécomptes provoqués par l'emploi d'essences naturelles souvent fraudées et de qualité variable.
Rhodinol acétate		Ce produit doué d'une odeur douce et fruitée caractéristique convient aussi bien à la savonnerie qu'à la parfumerie.
Roséol (Géraniol pur)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Liquide incolore, doué d'une odeur de rose prononcée rappelant l'églantine. Ce produit, par son bas prix se recommande pour parfumer les savons communs et les extraits ordinaires.
Wintergreen (Salicylate de méthyle)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}^6\text{H}_5 - \text{COOCH}_3 \end{array}$	Liquide presque incolore identique à l'essence naturelle de Gaultheria. Se recommande pour parfumer les produits à bon marché.
Vanilline Brevet français 250008. Brevet français 259822. Brevet français 260141. Brevet anglais 17322, 1895. Brevet anglais 16239, 1896. Brevet anglais 21106, 1893. D. R. P. 92795. D. R. P. 93187.	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHO} \end{array}$	La vanilline est le produit odorant de la vanille, qui en renferme environ 2 %. Elle est livrée au commerce sous forme de prismes incolores fusibles à 80°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles. Son prix relativement bas et son rendement élevé en font un excellent succédané de la vanille.

La maison *Brigonet père et fils et Gaubert*, (14, rue du Landy La Plaine, Saint-Denis) expose de l'acétate de benzyle, de l'acétate d'amylole, du salicylate de méthyle et du benzoate de méthyle. Cette maison a été fondée en 1822. Elle a été la première en France qui se soit occupée dès 1858 de la fabrication industrielle de l'aniline et en 1860 de celle du chlorure de benzyle, de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque de synthèse. A ces fabrications elle a joint successivement celle des divers hydrocarbures contenus dans le benzol brut (benzine pure cristallisable et toluène pur notamment) celle de la toluidine et de ses sels et celle

du nitrobenzène, du nitrotoluène et de la nitronaphtaline. En 1873 elle a appliqué le vide à la rectification de l'aniline, de la méthylaniline, du chlorure de benzyle et a réussi ainsi à abaisser suffisamment le point d'ébullition de ces produits pour en permettre la distillation à la vapeur d'eau. Elle supprimait par suite le danger du chauffage à feu nu, évitait la résinification des amines et soustrayait les ouvriers aux émanations toxiques des vapeurs d'aniline. En 1878 elle a installé la fabrication du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de méthyle par décomposition du chlorhydrate de triméthylamine par le procédé du professeur Vincent. Elle a été la première à fabriquer à cette époque, alors qu'on ne connaissait pas encore le méthylène pur, la diméthylaniline exempte de monométhylaniline et à point d'ébullition fixe. Enfin en 1888 elle a

monté la fabrication industrielle de la méthylacétanilide $C^6H^5 - Az \begin{matrix} \swarrow COCH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$ qui, sous le nom

d'exalgine, est employée comme succédané de l'antipyrine. A côté de ces fabrications principale la maison Brignonnet père et fils et Gaubert s'occupe également de la fabrication des sels d'ammonium (nitrate, chlorhydrate et sulfate), du carbonate, du sulfate et du résinate de manganèse, des chlorures de baryum d'éthyle et de méthyle, des bromures d'éthyle et de méthyle, du salicylate de méthyle, du chloroforme, de l'essence de Niobé (benzoate de méthyle); de l'essence de Mirbane (nitrobenzine), de l'acétanilide, des noirs à l'alcool pour vernis, du bleu Landy pour laine, du clarol (noir pur exempt de phosphates pour la décoloration des vins et de la corne torréfiée pour engrais. Son usine occupe soixante-dix ouvriers. La production de vapeur est de 150 chevaux, sa force motrice de 55 chevaux répartis dans six moteurs. Son chiffre d'affaires annuel varie entre 1 000 000 et 1 200 000 francs. Elle a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions, notamment une médaille d'argent à celle de Paris 1889 pour ses appareils à distillation dans le vide et une médaille d'argent (Paris 1878), une médaille d'or (Paris 1889), deux grands prix (Lyon 1894 et Anvers 1894) et un diplôme d'honneur (Bruxelles 1897) pour ses produits. Elle a été hors concours et membre du jury à l'Exposition Universelle de Paris 1900.

La maison *Pillet et d'Enfer*, 14 et 16, rue Saint-Merri, Paris, expose une forte intéressante collection de principes chimiques définis extraits des huiles essentielles. On y remarque notamment des alcools (linalol, géraniol, menthol, santalol), des phénols (thymol, carvacrol, safrol, eugénol, apiol, estragol, anéthol); des aldéhydes (benzaldéhyde, citral, aldéhyde cuminique, aldéhyde cinnamique), et des cétones (méthylnonylcétone, pulégone, thuyone, carvone). Tous ces échantillons sont bien présentés; les liquides limpides et la plupart incolores, les solides parfaitement cristallisés.

Exposition Collective de l'Industrie Chimique Allemande.

Six maisons seulement représentent l'industrie allemande des parfums à l'Exposition Collective Allemande: « la maison *Haarmann et Reimer* de Holzminden a. d. Weser qui s'occupe à peu près exclusivement des parfums chimiques synthétiques, la maison *Heine et Co* de Leipzig dont l'industrie comporte à la fois les parfums naturels et les parfums synthétiques, la maison *Heinrich Hensel* de Pirna s/Elbe qui traite plus spécialement les parfums naturels mais qui trouve sa place ici à cause des principes chimiques définis isolés des essences qu'elle a exposés collectivement avec la maison Heine dans la magnifique vitrine de la section VII, *l'Actiengesellschaft f. Anilin Fabrikation* qui expose des parfums synthétiques, la maison *Behringer et Söhne* (Waldhof) qui expose de la coumarine et du terpinéol et la *Chemische Fabrik Gernsheim* qui a une spécialité d'essence de moutarde artificielle.

Parmi les parfums chimiques synthétiques exposés par la maison *Haarmann et Reimer* de Holzminden a. d. Weser (Brunswick) on remarque l'anéthol $C^6H^4 \cdot C^3H^5 \cdot OCH^3$ liquide incolore solidifiable à 22° C. spécialement utilisé à la préparation de liqueurs et d'eaux dentifrices; l'aldéhyde anisique (aubépine) $C^6H^4(CHO)OCH^3$ liquide incolore à odeur d'aubépine utilisé dans la préparation des extraits, des eaux de toilette et des savons; la benzaldéhyde artificielle $C^6H^5 - CHO$; la benzaldéhyde pure exempte de chlore liquide presque incolore utilisée dans la préparation des savons de toilette; le benzoate de méthyle $C^6H^5 - COOCH^3$ ou essence de Niobé; le benzoate d'éthyle $C^6H^5 - COOC^2H^5$; l'acétate de benzyle $C^6H^5 - CH^2OCOCH^3$ produit utilisé dans la préparation des parfums au jasmin; le citral $C^9H^{15}CHO$; le citronellol $C^{10}H^{19}OH$ l'un des constituants de l'essence

de roses; la coumarine $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CH=CH \\ \searrow O - CO \end{matrix}$ cristaux blancs, durs, fusibles à 67° bouillant à 290°-291°

solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles, utilisés en parfumerie et dans la préparation du tabac à priser; l'eucalyptol (cinéol) $C^{10}H^{18}O$, l'eugénol $C^8H^8(C^3H^5)OCH^2OH$ et l'isoeugénol liquide incolore à odeur d'aillet; le géraniol $C^{10}H^{17}OH$, liquide incolore à odeur de géranium; l'héliotro-

pine $C^8H^8 \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow O \end{matrix} \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}$ cristaux blancs à odeur d'héliotrope; l'ionone, liquide incolore ou à peine

coloré en jaune à odeur franche de violette ; l'irone, liquide incolore à odeur de racine d'iris utilisé dans la parfumerie de luxe ; l'iraldéine liquide incolore à odeur extrêmement agréable de racine d'iris ; le safrol et l'isosafral $C^6H^3(C^3H^3)(O^2CH^3)$; le linalool $C^{10}H^{17}OH$ liquide incolore à odeur extrêmement agréable utilisé dans la préparation des parfums au muguet ; l'acétate de linalyle $CH^3COOC^{10}H^{17}$ à odeur d'essence de bergamotte, le menthol $C^{10}H^{19}OH$ constituant principal de l'essence de menthe, l'orgéol substitut bon marché de l'essence de rose, l'essence de roses artificielle, le santalol $C^{15}H^{23}OH$, le salicylate de méthyle (essence de Wintergreen) $C^6H^4OHCOOCH^3$, le salicylate d'éthyle $C^6H^4OHCOOC^2H^5$, le terpinéol $C^{10}H^{17}OH$ produit à odeur de lilas, liquide incolore de poids spécifique 0,940 utilisé dans la préparation des divers articles de parfumerie et

notamment des savons de toilette ; la vanilline $C^8H^3 \begin{matrix} \nearrow OCH^3 \\ \leftarrow OH \\ \searrow COH \end{matrix}$ cristaux, blancs, aiguillés soyeux, fu-

sibles à 80-81° à odeur de vanille utilisés dans la préparation des chocolats, dans la confiserie et dans la parfumerie ; l'alcool cinnamique $C^9H^8 - CH = CH - CH^2OH$ produit à odeur rappelant celle de la rose utilisé dans la préparation des savons ; l'aldéhyde cinnamique $C^9H^8 - CH = CH - CHO$ représentant l'odeur de la cannelle et les cinnamates de méthyle et d'éthyle $C^9H^8 - CH = CH - COO(CH^3 \text{ ou } C^2H^5)$ produits à odeur forte utilisés dans la préparation des eaux de toilette et des eaux dentifrices. Cette maison a été fondée en 1874 par M. le Dr Wilhelm Haarmann dans le but de l'utilisation industrielle du procédé de synthèse de la vanilline découvert par MM. Tiemann et Haarmann. En 1876, M. W. Haarmann s'associa avec M. le Dr Karl Reimer et la raison sociale de sa maison devint « Haarmann et Reimer ». Après le décès de M. le Dr Reimer survenu en 1883, cette raison sociale fut conservée et il en fut de même lorsque en 1892 la maison eut été transformée en Société en Commandite. Pendant les quatre années qui suivirent sa fondation la maison Haarmann et Reimer ne produisit que de la vanilline et des produits d'intérêt purement scientifique. Puis en 1878 elle entreprit la fabrication de l'héliotropine et de la coumarine, en 1889, celle du terpinéol et en 1890 celle de l'isoeugénol. Et enfin en 1893, la maison Haarmann et Reimer put entreprendre également grâce aux travaux de MM. Tiemann et Krüger la fabrication de l'irone, de l'ionone et du sapirone. L'usine qu'exploite actuellement la maison Haarmann et Reimer est située à Holzminden a.d. Weser Brunswick. Son installation mécanique est des plus perfectionnée et est actionnée par cinq machines à vapeur d'une force totale de 60 chevaux et par trois chaudières de 410 mètres carrés de surface de chauffe. Son personnel se compose de M. Wilhelm Haarmann propriétaire et directeur de l'usine, de huit chimistes, de cinq employés de commerce et de soixante-cinq ouvriers. Son installation comprend à côté des bureaux, des laboratoires et des ateliers de fabrication, des cités ouvrières pour les ouvriers mariés. L'usine délivre gratuitement deux fois par jour du café chaud à ses ouvriers et leur distribue des cadeaux et des livrets de caisse d'épargne à Noël. La maison Haarmann et Reimer a obtenu des médailles d'or ou d'argent aux expositions de Philadelphie de 1876, de Francfort-sur-le-Mein de 1877, d'Amsterdam de 1877, de Sydney de 1879, de Hambourg de 1880, de Melbourne de 1880-1881, de Francfort-sur-le-Mein de 1881, d'Anvers de 1883, de Berlin de 1888 et de Chicago de 1893.

Les parfums synthétiques exposés par la maison Heine et Co de Leipzig peuvent se ranger d'après leurs fonctions chimiques en 16 groupes distincts :

Premier groupe. Ethers des alcools aliphatiques et aromatiques. — Ces éthers qu'on utilise le plus souvent pour la fabrication de parfums pour confiseurs et liquoristes se retrouvent dans toutes les analyses de parfums naturels. L'exposition de la maison Heine renferme les plus importants d'entre eux au point de vue technique, à savoir : « le formiate d'amyle $HCOOC^5H^{11}$, l'acétate d'amyle $CH^3 - COOC^5H^{11}$, le butyrate d'amyle $C^3H^7COOC^5H^{11}$, le valérienate d'amyle $C^4H^9 - COOC^5H^{11}$, le benzoate de butyle $C^6H^5 - COOC^4H^9$, le benzoate de propyle $C^6H^5 - COOC^3H^7$, le benzoate d'éthyle $C^6H^5 - COOC^2H^5$, le benzoate de méthyle $C^6H^5 - COOCH^3$ (essence de Niobé artificielle), le formiate d'éthyle $H - COOC^2H^5$, l'acétate d'éthyle $CH^3 - COOC^2H^5$, le butyrate d'éthyle $C^3H^7 - COOC^2H^5$, le valérienate d'éthyle $C^4H^9COOC^2H^5$, le salicylate d'amyle $C^6H^4OHCOOC^5H^{11}$, le salicylate de butyle $C^6H^4OHCOOC^4H^9$, le salicylate de propyle $C^6H^4OHCOOC^3H^7$, le salicylate d'éthyle $C^6H^4OHCOOC^2H^5$ et enfin le salicylate de méthyle $C^6H^4OHCOOCH^3$ constituant principal de l'essence de Wintergreen naturelle.

Deuxième groupe. Acides libres. — Ce groupe renferme l'acide cinnamique $C^9H^8 - CH = CH - COOH$ qui se trouve à l'état libre à côté de ses éthers dans le storax ; l'acide myristique $C^{13}H^{27} - COOH$ acide inodore qui forme l'élément principal de l'huile essentielle de racine d'iris ; l'acide térébenthinique $C^9H^{13}COOH$ nouvel acide découvert par la maison Heine dans le bois de santal des Indes orientales cristallisant en gros cristaux, inodores, insipides, fusibles à 157° et l'acide benzoïque $C^6H^5 - COOH$ qui se trouve dans l'essence d'Ylang Ylang et le baume de Tolu.

Troisième groupe. Aldéhydes. — Les aldéhydes sont moins répandus que les éthers dans

les huiles essentielles, mais ils leur communiquent souvent des parfums pénétrants et prononcés. La maison Heine expose « la valéraldéhyde C^4H^8CHO extraite de l'essence d'eucalyptus ; la citronellaldéhyde ou citronellal $C^9H^{17}CHO$ aldéhyde à odeur de mélisse caractéristique contenue dans l'essence d'eucalyptus citriodora ; l'aldéhyde cinnamique $C^9H^8 - CH = CH - CHO$ produit blanc, brunissant à l'air et possédant l'arome spécifique et le goût de l'huile essentielle de cannel de Chine et de Ceylan ; l'aldéhyde anisique $C^6H^4 - CHO - OCH^3$ dont la combinaison bisulfite a une odeur nette et prononcée d'aubépine ; l'aldéhyde cuminique $C^6H^4(CHO)C^3H^7$ à odeur d'essence de cumin ; le citral $C^9H^{15}CHO$ constituant principal, de l'essence de lemongrass et point de départ de la fabrication de l'ionone ; la benzaldéhyde exempte de chlore $C^7H^5 - CHO$

et l'héliotropine (pipéronal) de formule $C^6H^3 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} CH^2 \\ CHO \end{array}$ cristallisant en cristaux blancs solubles

dans l'éther et l'alcool, peu solubles dans l'eau fondant à $37^\circ C.$ et possédant une odeur très nette et très prononcée d'héliotrope.

Quatrième groupe. — Phénols et éthers phénoliques. — Ce groupe renferme la myristicine $C^6H^3(C^3H^7)(OCH^3)(O^2CH^2)$ élément cristallin de l'huile essentielle de muscade ; l'apiol $C^6H(C^3H^3)(OCH^3)^2(O^2CH^2)$ élément cristallin de l'huile essentielle de persil (appelé aussi camphre de persil) ; l'anéthol $C^6H^4(C^3H^5)OCH^3$ élément principal de l'huile essentielle d'anis de badiane et de fenouil, se solidifiant à $21^\circ - 22^\circ C.$ utilisé dans la fabrication de l'absinthe ; l'isosafrol $C^6H^3(C^3H^5)(O^2CH^2)$ produit de transformation du safrol ; le safrol $C^6H^3C^3H^5O^2CH^2$ élément principal de l'essence de camphre et partie caractéristique de l'huile de sassafras utilisé pour la fabrication de l'héliotropine ; l'asarone $C^6H^2(OCH^3)^3C^3H^5$ élément cristallin non odorant de l'huile de matico ; le diosphénol $(C^{10}H^{16}O^2)$ élément principal de l'huile essentielle de feuilles de bucco ; le carvacrol $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)OH$ phénol peu stable brunissant à l'air et à la lumière et contenu dans les huiles essentielles d'origan ; l'eugénol élément caractéristique de l'huile essentielle de girofle, de piment et de bay servant de base à la production de la vanilline après transformation par les alcalis en isoeugénol $C^6H^3(C^3H^5)OCH^3OH$; le méthyleugénol $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)^2$ élément accessoire des huiles essentielles d'estragon de bay et de citronelle et le thymol $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)OH$ élément caractéristique de l'huile essentielle d'ajovan présenté en cristaux magnifiques.

Cinquième groupe. Cétones. — La maison Heine et Co expose : « la méthylnonylcétone $C^9H^{19}COCH^3$ élément de l'huile essentielle de rue, la pulégone $C^{10}H^{16}O$ élément de l'huile essentielle de pouliot ; la thuyone $C^{10}H^{16}O$ élément de l'huile essentielle de thuya et de l'huile de tanaïse ; la fenchone $C^{10}H^{16}O$ élément de l'huile essentielle de fenouil, la méthylheptenone, extraite de l'huile de lemongrass et la d-carvone ou carvol $C^{10}H^{14}O$ élément caractéristique de l'huile essentielle de carvi.

Sixième groupe. Alcools aliphatiques non saturés et leurs éthers. — Ces combinaisons se retrouvent très fréquemment dans la composition des huiles essentielles. Les alcools sont des liquides transparents de parfum peu pénétrant mais agréable. Leurs éthers présentent quelquefois une forte odeur de fruits. Parmi eux, la maison Heine expose « l'acétate de linalyle $CH^3 - COOC^{10}H^{17}$ élément de l'huile essentielle de lavande et de bergamotte ; le linalool $C^{10}H^{17}OH$ élément de l'huile essentielle de linaloe et de l'huile essentielle de coriandre, le formiate de géranyle $H - COOC^{10}H^{17}$, l'acétate de géranyle $CH^3 - COOC^{10}H^{17}$ élément de l'essence de géranium des Indes et de l'essence de Petit-grain ; le géraniol $C^{10}H^{17}OH$ produit fabriqué pour la première fois en 1892 par la maison Heine et l'un des composants des essences de géranium des Indes, de géranium, de citronelle et de roses, le réuniol $C^{10}H^{16}OH$ élément découvert en 1896 par la maison Heine dans l'essence de roses et l'acétate de réuniol.

Septième groupe. Alcools de Sesquiterpènes. — Ces alcools qui forment l'élément principal de différentes huiles essentielles ont été pour la maison Heine l'objet de longues et minutieuses études. Elle expose « l'amyrol $C^{15}H^{25}OH$ liquide incolore visqueux, de poids spécifique 0,980 à 0,982, de point d'ébullition 299-301 sous 748 millimètres de pression soluble dans trois parties d'alcool, extrait de l'huile de bois de santal des Indes et destiné à devenir un succédané bon marché du gonorol ; le guajol prismes incolores fondant à 91° extrait du bois de gaiac ; le calamol composant de l'huile essentielle d'acore ; le cédrool $C^{15}H^{25}OH$ gros cristaux transparents inodores fondant à $74^\circ C.$ extraits de l'huile de bois de cèdre ; l' α -santalol $C^{15}H^{23}OH$ huile épaisse incolore bouillant à $301^\circ - 302^\circ C.$ sous 732 millimètres de pression extraite du santalol ordinaire (gonorol) et le gonorol (*santalum purissimum* DRP 110485) liquide incolore à peu près inodore extrait du bois de santalum album et destiné à remplacer l'huile essentielle de bois de Santal des Indes Occidentales dans la pratique médicale et notamment dans le traitement de la gonorrhée.

Huitième groupe. Terpènes et Sesquiterpènes. — Ces produits forment souvent les éléments principaux des huiles essentielles sans être d'une importance spéciale pour leur saveur et leur odeur. La maison en a exposé un grand nombre, dont plusieurs nouveaux, à savoir : « le cadinène $C^{15}H^{24}$ sesquiterpène à peu près inodore contenu dans un grand nombre d'essences et no-

tamment celles de cubèbe, de patchouli et de genièvre; le p-santalène $C^{15}H^{24}$ et l' α -santalène nouveaux sesquiterpènes découverts par la maison Heine dans le bois de santal des Indes Occidentales; le caryophyllène $C^{15}H^{24}$ contenu dans les essences de copahu et de giroflés; le calamène extrait de l'essence de calamus; le cédrène extrait de l'huile essentielle de bois de cèdre; l'amyrène $C^{15}H^{24}$ découvert pour la maison Heine dans l'huile essentielle des Indes occidentales; le guarjunène $C^{15}H^{24}$ nouveau sesquiterpène isolé du baume de guarjune; le zingiberène liquide huileux incolore, de poids spécifique 0,872 extrait de l'essence de gingembre; le limonène $C^{10}H^{16}$ élément de l'essence de carvi et des essences de Messine, de Portugal et de citron; le pinène $C^{10}H^{16}$ constituant principal de l'huile essentielle de pin et de cypres; le phéllandrène terpène de l'essence de fenouil aquatique et le styrol $C^8H^8 - CH = CH^2$ huile incolore fortement réfringente auquel l'essence de storax est redevable de son odeur.

Neuvième groupe. Alcools aromatiques, hydroaromatiques et leurs éthers. — Cette classe de composés contient une importante série de parfums, à savoir: « l'acétate de cinnamyle $CH^3 - COOC^9H^9$ extrait de l'huile de cassia lignea; l'alcool cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CH^2OH$, combinaison cristalline à odeur faible de jacinthe; l'acétate de santalyle; le menthol cristallisé $C^{10}H^{19}OH$ élément principal de l'essence de menthe poivrée; le formiate de menthyle $H - COOC^{10}H^{19}$; l'acétate de menthyle $CH^3 - COOC^{10}H^{19}$; le formiate de bornyle $H - COOC^{10}H^{17}$; l'acétate de bornyle $CH^3 - COOC^{10}H^{17}$ cristaux incolores à odeur de sapin constituant l'élément principal des huiles de conifères; le I Bornéol $C^{10}H^{17}OH$ extrait du camphre Ngai; l'acétate de terpinyle $CH^3 - COOC^{10}H^{17}$; le formiate de terpinyle $H - COOC^{10}H^{17}$; le terpinéol liquide et le terpinéol cristallisé $C^{10}H^{17}OH$; le benzoate de benzyle $C^6H^5 - COOC^7H^7$; le butyrate de benzyle $C^7H^7 - COOC^4H^7$; le myrthol extrait de l'huile de myrthe; le cinéol ou eucalyptol $C^{10}H^{18}O$ extrait de

l'essence d'eucalyptus et spécifique contre la malaria; la coumarine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH=CH \\ | \\ O - CO \end{matrix}$ constituant des essences de melilo et de fève Tonka et la néroline cristallisée (bromelia) $C^{10}H^{17}OC^2H^5$ à odeur de fleur d'oranger.

Dixième groupe. Huiles essentielles artificielles. — Depuis le commencement de l'année 1890 la maison Heine et C^e s'est attachée à la solution du problème de la reproduction artificielle des essences naturelles. Consciente du but à atteindre, elle n'a pas reculé devant les énormes dépenses qu'entraînait cette étude. Ses efforts ont été couronnés de succès et les divers échantillons d'essences naturelles reproduites artificiellement qu'elle expose à l'Exposition Universelle de 1900 permettent de se rendre compte que si le problème qu'elle s'était posé n'est pas encore entièrement résolu il est du moins bien près de sa solution. Parmi ces essences on remarque l'essence de fleur d'œillet, l'essence de fleur de Syringa (huile jaunâtre à odeur remarquablement fine et agréable), l'essence de fleurs de rose, l'essence de fleurs de violette, l'essence de fleurs de réséda, l'essence de fleurs de cassie, l'essence de fleurs de tubéreuses, l'essence de fleurs d'acacia, l'essence de fleurs de jacinthe. Ces essences sont constituées par un mélange de produits naturels et de produits artificiels. Elles possèdent à la fois la remarquable intensité des parfums artificiels et la fraîcheur d'arome des parfums naturels et sont, par suite, d'excellents substituts des pommades, des extraits et des eaux parfumées. Il serait avantageux d'éviter dans la préparation de ces essences l'adjonction d'essences naturelles. Malheureusement, jusqu'à maintenant, la chose n'est guère possible.

Certains constituants de l'arome des essences s'y rencontrent en effet en quantités si faibles que leur nature n'a pu encore être déterminée. Les formules de reproduction des essences naturelles à l'aide d'éléments purement artificiels présentent, par suite, d'importantes lacunes auxquelles l'on ne sait remédier jusqu'à présent qu'en additionnant les essences reproduites d'après ces formules d'une certaine quantité d'essences naturelles concentrées.

Onzième groupe. Ethers de fruits composés. — Ces éthers sont spécialement destinés aux usages alimentaires. Ils sont obtenus en renforçant les extraits naturels de fruits à l'aide d'éthers de la série aliphatique. La maison Heine expose les éthers quatre fois concentrés de framboise, d'ananas, de cassis, de fraises, de poires et de cacao.

Douzième groupe, Groupe du jasmin. — La matière odorante de la fleur du jasmin n'a été, jusqu'en ces dernières années, en usage dans la parfumerie que sous forme de pommades ou d'essences concrètes. On connaissait à peine une huile essentielle obtenue par distillation de la fleur de jasmin à la vapeur d'eau. Dans tous les cas cette huile n'était employée que d'une façon tout à fait secondaire. L'étude approfondie des divers constituants de la pommade de jasmin, entreprise en 1894 par la maison Heine, présentait donc un intérêt scientifique et industriel des plus considérables. Il s'agissait tout d'abord de trouver un moyen d'extraire de la pommade de jasmin le principe odorant qu'elle renfermait. Ce problème fut résolu par l'emploi de procédés d'extraction et d'épuration spéciaux et le résultat fut que la pommade de jasmin produite par un enfleurage soigneusement exécuté contient une huile jaune d'une odeur intense et persistante,

faiblement fluorescente, de densité 1,010 à 15°, de rotation spécifique $+ 2^{\circ}36'$ à $+ 3^{\circ},30'$ et d'indice de saponification 262. Sa composition centésimale est, d'après, le Dr Hesse (1): « Jasmone 3, Indol 2,5. Anthranilate de méthyle, 0,5. Acétate de benzyle, 65. Acétate de linalyle, 7,5. Alcool benzylique, 6. Linalol 15,5. La maison Heine expose des échantillons de ces divers constituants. Elle expose en outre une essence de jasmin obtenue par le mélange de ses différents constituants obtenus artificiellement. Cette essence est vendue dans le commerce sous le nom déposé d'Heiko jasmin. Elle est en tous points semblable à l'essence naturelle.

Treizième groupe. Groupe des roses. — La maison Heine et C^e a trouvé récemment que l'essence de roses d'Allemagne, obtenue dans le domaine royal de Schladebach, renferme à côté du géraniol $C^{10}H^{17}OH$ et du citronellol $C^{10}H^{19}OH$ un alcool aromatique, l'alcool phényléthylque $C^6H^5CH^2CH^2OH$. Ce produit est le premier dérivé aromatique qui ait été trouvé dans l'essence de roses. Ses constantes physiques sont : « Densité, 1,023. Point d'ébullition, 219°. Son odeur rappelle celle de la rose. La maison Heine en expose un échantillon ainsi que des échantillons d'essence de roses d'Allemagne, de stéaroptène d'essence de roses d'Allemagne, de géraniol, de citronellol et d'essence de roses reproduite artificiellement.

Quatorzième groupe. Huiles essentielles artificielles. — On remarque dans ce groupe de l'essence de cannelle de Ceylan artificielle (contenant 85 % d'aldéhyde cinnamique), de l'essence de cannelle de Chine artificielle contenant 90 à 92 % d'aldéhyde cinnamique, de l'essence de Cognac artificielle, de l'essence de Wintergreen artificielle, de l'essence d'Ylang-Ylang artificielle et de l'essence de fleurs d'oranger artificielle (Heiko-Neroli). Ce dernier produit, parfaitement imité, se distingue des produits similaires en ce qu'il renferme une matière odorante particulière qui rehausse à un très haut degré l'intensité et la fraîcheur de son parfum.

La maison Heine, dont nous venons de passer en revue l'Exposition, a été fondée en 1853. Elle est une des plus anciennes et des plus importantes fabriques d'huiles essentielles d'Allemagne. Indépendamment d'un commerce important d'articles d'importation, elle s'occupe de la fabrication de toutes sortes d'huiles essentielles, d'essences naturelles ou artificielles, de produits chimiques pour la parfumerie et pour la pharmacie et tout spécialement de parfums synthétiques. Dès les premières années de son existence elle porta son attention sur la distillation rationnelle des huiles essentielles et des essences spiritueuses et sur les perfectionnements à apporter aux appareils de distillation et d'extraction de ces essences. En 1875, elle aborda la fabrication des produits de synthèse par celle de l'essence de moutarde artificielle. La production de cette essence s'est élevée jusqu'à présent à 45 000 kilogrammes et cette fabrication, par suite des difficultés et des dangers qu'elle présente, a beaucoup contribué à la réputation de la maison Heine tant en Allemagne qu'à l'étranger. Cette première fabrication installée, la maison Heine entreprit alors la séparation par voie mécanique des principaux constituants des huiles essentielles brutes. Elle réussit ainsi à isoler puis à introduire dans le commerce l'anéthol, le menthol et le thymol cristallisés et purs. Puis à la suite des travaux de Wallach, de Semmler, de Tiemann et de Baeyer, concernant la nature chimique des huiles essentielles elle fut amenée à s'occuper de la séparation par voie chimique des éléments constitutifs de ces essences, dont la mise en liberté ne pouvait être réalisée par voie mécanique. Pour mener à bien cette nouvelle étude elle fut forcée de créer de nouveaux laboratoires et d'augmenter le nombre de ses chimistes. Ses efforts furent couronnés de succès et elle réussit à isoler successivement le citral, l'eugénol, l'eucalyptol, le géraniol, le linalool, le terpinéol et le réuniol.

A côté de ces travaux de recherches la maison Heine s'occupait également de la fabrication par voie synthétique de la coumarine, de l'héliotropine, de l'essence de cannelle, de l'essence de Nérol, de la néroline, de l'essence de rhum et de la benzaldéhyde exempte de chlore.

Encouragée par les résultats qu'elle avait obtenus et désireuse d'étendre toujours davantage ses connaissances relatives à la constitution des essences, la maison Heine songea, vers 1896, à opérer la séparation et la reproduction par synthèse des faibles quantités de substances déterminantes de l'arome des huiles essentielles. Un des premiers résultats de cette étude fut l'obtention des essences « dites diterpénées » qui, en raison de leur grande solubilité, ont trouvé depuis des emplois très étendus dans la fabrication des liqueurs. Un autre résultat encore plus important que le précédent fut la découverte du principe odorant de la fleur de jasmin qui couronna l'étude approfondie faite par la maison Heine des pommades françaises de cassie, de jasmin, d'orange, de réséda, de rose et de tubéreuse; étude qui permit la création d'un nouveau procédé de dosage des pommades françaises et la préparation des extraits « dits essences concrètes de fleurs Heine et C^e ». Ces extraits obtenus en renforçant les parfums végétaux à l'aide d'essences artificielles sont universellement appréciés.

Tels sont jusqu'à présent les principaux résultats obtenus par la maison Heine.

(1) Cft A. HESSE et F. MULLER. — Ueber aetherisches Jasminblüthenöl I et II, *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, 32 (1889) 565-765.

A. HESSE. — Ueber aetherisches Jasminblüthenöl III et IV, *Berichte* 32 (1899) 2611 et 33 (1900), 1585.

Ils sont, comme on le voit, extrêmement importants et donnent une haute idée de la valeur scientifique de son personnel dirigeant. Ils ont imprimé au développement de l'industrie des essences une direction toute nouvelle et ont contribué à éclaircir nombre de points obscurs de la chimie des parfums. Il y a donc lieu de savoir gré à la maison Heine de ne pas s'être laissée rebuter par les redoutables difficultés des problèmes qu'elles s'était posés et de suivre avec grande attention les travaux qu'elle exécute dans ses laboratoires, par l'entremise de ses chimistes, dans le but d'accroître toujours davantage notre bagage de connaissances relatives aux huiles essentielles.

La maison Heine est la propriété de MM. Otto Steche, Théodore Habenicht, le Dr Albert Steche et Hans Steche. Son usine est sise à Leipzig. Le matériel de cette usine comprend : 45 appareils de distillation en cuivre de dimensions variant de 5 litres à 10 000 litres, trois chaudières combinées d'une surface de chauffe de 600 mètres carrés, cinq pompes à vapeur et deux pompes marchant par transmission donnant journalièrement 3 500 mètres cubes d'eau, une grande machine à glace, des pompes à air, des machines à tamiser et à couper les racines, des compresseurs, des essoreuses, des machines à agiter et à sécher, des dynamos et des accumulateurs. Toute l'usine est éclairée à l'électricité. Le service des marchandises est assuré par trois ascenseurs. Une chaudronnerie, une serrurerie et un atelier de charpente permettent la construction et la réparation des différents appareils de l'usine. Quatre laboratoires dirigés par six chimistes s'occupent des essais et des recherches. Soucieuse du bien-être matériel de ses ouvriers la maison Heine a fait construire dans le voisinage de son usine des maisons ouvrières. Elle procure à ses ouvriers, au prix de revient, le combustible dont ils ont besoin et elle leur fait des avances d'argent sans leur faire payer d'intérêt. En cas de maladie elle leur paie intégralement leur salaire. Elle a fondé une caisse de secours dont elle fait tous les frais et donne des subventions à ceux de ses ouvriers frappés d'incapacité de travail pour cause d'accident ou de vieillesse. Enfin elle donne des gratifications en argent à l'occasion de la fête de Noël ainsi que pour les périodes de service militaire et elle alloue une somme de 1000 marcs à ceux de ses ouvriers qui ont vingt-cinq années de séjour dans l'usine.

Pour faire connaître davantage les produits de sa fabrication la maison Heine envoie fréquemment des prospectus ; elle fait des publications dans ses prix courants dans les périodiques et les brochures. Elle a publié des notices relatives au reuiniol, à l'essence de jasmin et aux essences de bois de santal. Elle possède de nombreux brevets.

Sa consommation de matières premières est très considérable. C'est ainsi qu'en 1899 elle a distillé entre autres produits 200 000 kilogrammes de semences d'ajowan, 150 000 kilogrammes de bois de santal des Indes orientales et 200 000 kilogrammes de racines d'iris. Quant à sa production elle est, à la suite des agrandissements apportés à son usine en 1876, en 1887, en 1895 et en 1899, double de ce qu'elle était en 1876.

La maison Heine exporte ses produits dans tous les pays du monde. Elle possède cent représentants et six voyageurs.

Elle a obtenu des récompenses aux expositions de Paris (1855), de (Londres 1862), de Vienne (1873), de Barcelone (1888) (médaille d'or), de Chicago (1893) (diplôme et médaille) et enfin de Leipzig où la maison a remporté la médaille d'Etat du Royaume de Saxe.

L'Actiengesellschaft f. Anilin Fabrikation de Berlin, expose quatre produits de parfumerie extrêmement intéressants, l'iolène extra, l'iolène résistant au savon, le narcéol et l'amanthol, sur lesquels nous allons donner quelques détails. La « Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation » est propriétaire des brevets du Dr Erdmann, de Halle, brevets qui lui assurent la propriété de l'anthranilate de méthyle, l'un des principes odorants caractéristiques de l'essence de fleurs d'oranger (Néroli) et de beaucoup d'autres essences.

1° *Irolène*. — Ce produit est le principe odorant artificiel de l'essence de fleurs d'oranger (essence de néroli). Sa force odorante est environ de une fois et demie à deux fois plus élevée que celle des essences de fleurs d'oranger commerciales et son emploi se recommande pour rehausser le parfum des extraits et des eaux de toilette à l'ixora, au jockey-club, à l'héliotrope, à l'opoponax, etc.;

2° *Irolène pour savon*. — Ce produit est de l'iolène préparé spécialement pour la parfumerie des savons. Il rehausse le parfum de la bergamotte ou du géranium et son emploi se recommande également pour les savons à la rose, au patchouli, au réséda, à l'opoponax, etc. Il peut également être employé seul à raison de 3 à 4 grammes d'iolène par kilogramme de savon;

3° *Narcéol*. — Ce produit est le principe odorant de l'huile essentielle de jasmin préparée par voie artificielle. Il sert à la parfumerie des savons et des essences ;

Amanthol. — Ce produit est de l'essence de mirbane préparée par un procédé spécial qui lui confère une odeur remarquablement suave. Il est très employé pour la parfumerie des savons bon marché. A ce produit se rattachent l'essence de mirbane birectifiée et l'essence d'amandes amères artificielle qui sont également utilisées pour la parfumerie bon marché.

Voici quelques recettes de savons parfumés à l'aide de ces divers produits.

1° Savon à l'iolène

Pour 50 kilogrammes de savon
ajouter :

150	grammes	iolène pour savon.
105	»	d'essence de géranium (Réunion).
250	»	d'essence de bergamotte.
1 000	»	de racine d'iris pulvérisée.

2° Savon au miel

Pour 100 kilogrammes de savon
ajouter :

80	grammes	iolène pour savon.
30	»	essence de lemongras.
60	»	» d'œillet.
150	»	» de bergamotte.
40	»	» de cumin.
400	»	» de citronnelle.

3° Savon à la fleur d'oranger

Pour 100 kilogrammes de savon
ajouter :

160	grammes	iolène extra.
70	»	essence de petit grain (française).
30	»	narcéol.
10	»	amanthol.
300	»	essence de bergamotte.
100	»	» de géranium (Bourbon).

4° Savon au musc

Pour 100 kilogrammes de savon
ajouter :

6	grammes	essence de canelle de Ceylan.
10	»	» de patchouli.
100	»	baume de Pérou.
70	»	iolène pour savons.
150	»	essence de bois de cèdre.
180	»	» de géranium (Bourbon).
6	»	musc (Baur).
200	»	alcool.

5° Savon au fleurs de mai

Pour 100 kilogrammes de savon
ajouter :

200	grammes	essence de bergamotte.
100	»	» de Kananga.
30	»	amanthol.
10	»	iolène extra.
160	»	narcéol.
400	»	essence de linaloë.
20	»	héliotropine.
120	»	essence de géranium française.
1	»	de musc (Baur).

6° Savon au réséda

Pour 100 kilogrammes de savon
ajouter :

40	grammes	amanthol.
100	»	iolène pour savon.
150	»	essence de bois de cèdre.
200	»	essence de petit grain américaine.
180	»	essence de bergamotte.
160	»	» de géranium (Bourbon).
80	»	essence de lavande.
60	»	» d'œillet.

7° Savon au lilas

Pour 100 kilogrammes de savon
ajouter :

25	grammes	iolène pour savons.
50	»	héliotropine.
120	»	narcéol.
80	»	essence d'œillet.
100	»	» de bois de cèdre.
150	»	» de bergamotte.
640	»	terpinéol.
1/2	»	musc (Baur).

L'*Actiengesellschaft f. anilin fabrication* a été constituée en 1873 par la fusion de la Société pour la fabrication de l'aniline de Rummelsbourg (fondée en 1867 par le Dr C. A. Martius et Paul Mendelssohn Bartholdy) et de la fabrique de matières colorantes que le Dr Jordan possédait à Treptow près Berlin. Les affaires de la Société ont pris rapidement une grande extension et en 1895 elle s'est décidée à acheter à Greppin, près Bitterfeld, un grand terrain de construction et à

y bâtir une nouvelle usine. Actuellement elle possède en outre trois usines à l'étranger (à Saint-Fons (Rhône), à Moscou et à Libau (Russie). Elle occupe 55 chimistes, 11 ingénieurs, 150 employés de bureau, 21 teinturiers techniciens et employés photographes, 1 550 ouvriers et 240 femmes. La Société pour la fabrication de l'aniline de Berlin fut la première à fabriquer la fuchsine par le procédé Gerber-Keller. Vers 1880 elle obtint une licence pour la fabrication des ponceaux de Hoechst et elle appliqua à leur préparation la réaction de formation des homologues de l'aniline de Martius et Hoffmann. A la même époque, elle entreprit la fabrication des crocéines par un procédé spécial trouvé dans ses usines. En 1884, elle acquit le brevet 28 753 de Boettiger pour la fabrication du rouge Congo qui fut le premier représentant de la série des colorants immédiats. Enfin, en 1886, elle devint propriétaire des fabriques Brönnner de Francfort et G. Karl Zimmer de Mannheim et acquit par suite plusieurs brevets concernant la fabrication des azoïques et du bleu méthylène. Actuellement, elle fabrique des matières colorantes organiques des parfums, des produits pharmaceutiques et des produits photographiques.

Dans la collection de principes chimiques définis extraits des huiles essentielles naturelles, exposée par la maison *Heinrich Hänsel* ⁽¹⁾ de Pirna s/Elbe on remarque les terpènes d'absinthe, d'aspic, de bergamotte, de carvi, de lavande, de feuilles de laurier, de lemongrass, de limettes, de menthe poivrée japonaise, de menthe poivrée Mitcham, de noix muscade, de petit grain de pin, d'orange, d'orange amère, d'orangerette, de romarin, de sapin blanc et de thym, le camphre de romarin et le menthol Mitcham.

La maison *Boehringer et Söhne* (Waldhof près Mannheim), expose, avons-nous dit, de la coumarine et du terpinéol. Cette maison a succédé à la maison Engelmann et Boehringer de Stuttgart qui faisait le commerce de drogues et possédait en outre une distillerie de bois dans la Forêt Noire Wurtembergeoise. La raison sociale « C. F. Boehringer et Söhne » a été fondée à Stuttgart le 15 mai 1859 ; ses propriétaires et fondateurs étaient Christian Friederich Boehringer et ses deux fils Christian et Christoph. Ces derniers avaient peu de temps auparavant acheté une fabrique de quinine à Hoechst a/Mein. Transférée à Stuttgart, cette usine, qui n'avait donné jusqu'alors que des résultats médiocres, prit une grande extension et devint rapidement prospère. A côté de sa fabrication principale « la quinine », elle entreprit également celle de divers autres produits pharmaceutiques et industriels (santonine, chloroforme, glycérine, etc.). L'extension toujours croissante donnée à ces fabrications et la difficulté que présentait l'écoulement de ses eaux résiduelles ont été la cause du transfert de l'Usine Boehringer d'abord à Mannheim en 1870, puis à Waldhof près Mannheim en 1881. Deux des trois fondateurs de la maison, Christian Boehringer fils et Christian Fr. Boehringer père, moururent peu après la fondation de l'usine, l'un en 1863, l'autre en 1865. Après la mort de Christoph Boehringer en 1882, sa veuve prit la succession de la maison. Elle la céda en 1884 à son fils Ernst Boehringer, et au Dr Friedrich Engelhorn. Ce dernier est seul propriétaire de l'établissement depuis la mort de son collaborateur, en septembre 1892.

Cet établissement comprend actuellement une fabrique située à Waldhof près Mannheim et une succursale à New-York, 7, Cedar Street. La fabrique de Waldhof occupe environ 400 ouvriers, 30 employés de commerce et 25 chimistes et techniciens ; la succursale de New York occupe 12 employés de commerce. Pour son exploitation l'usine de Waldhof, dispose de 9 chaudières, d'une surface de chauffe de 915 mètres carrés, et de 26 machines à vapeur, de 245 H. P. de force totale. La fabrique est reliée par voie ferrée à la station de Waldhof avec un embranchement pour Mannheim, Frankfurt a/Mein et Worms. Elle possède en outre pour le transport intérieur un chemin de fer à voie étroite qui s'étend jusqu'à un quai donnant sur un port du Rhin. Des maisons d'habitations ont été construites aux alentours de l'usine pour le bien-être des employés et des ouvriers. Parmi les nombreuses récompenses obtenues par la maison Boehringer et Söhne il faut mentionner une médaille d'argent (Rome, 1894) et trois médailles d'or (Stuttgart, 1863, Paris, 1867, Amsterdam, 1883).

Enfin, la *Chemische Fabrik Gernsheim* (Société anonyme au capital de 900 000 marcs. Directeur : M. F. Böckel ; Chimiste en chef M. le Dr H. Gross) expose : avons-nous dit, de l'essence de moutarde artificielle. Fondée en 1871, par M. Emile Saame, sous la raison sociale Saame et Cie à Ludwigshafen a/Rh., cette maison fabriquait à ses débuts exclusivement de l'hydrate de chloral ; quelques années plus tard, elle fut achetée par MM. les Dr P. W. Hofmann et Otto Schœtensack et désignée sous la raison sociale Hofmann et Schœtensack. Ces messieurs ajoutèrent à l'ancienne fabrication celle des acides, des produits intermédiaires de la fabrication des couleurs d'aniline et des produits pharmaceutiques. En 1881, l'établissement fut transformé en Société anonyme sous la raison sociale « Chemische Fabrik vorm. Hofmann et Schœtensack ». Enfin, en 1899, il fut transféré à Gernsheim après que son terrain de Ludwigshafen eut été vendu à la Badische Anilin und Sodafabrik et prit dès lors le nom de Chemische Fabrik Gernsheim. Il occupe actuellement 18 employés et 75 ouvriers.

(A Suivre).

(1) Voir la notice au chapitre : *Parfums naturels*.

SUR L'EXISTENCE DE PEROXYDES D'HYDROGÈNE
CONTENANT PLUS D'OXYGÈNE QUE LE BIOXYDE

Par M. A. Bach.

Dans une note publiée dernièrement, M. Ramsay ⁽¹⁾ se fait fort de démontrer par quelques « simples » expériences que les liquides dans lesquels j'avais cru reconnaître la présence d'un tétr oxyde d'hydrogène ⁽²⁾ ne pouvaient renfermer aucun composé contenant plus d'oxygène que le bioxyde d'hydrogène. Ainsi qu'on va le voir, les conclusions de M. Ramsay reposent sur un *malentendu vraiment étrange*.

M. Ramsay a trouvé que lorsqu'on ajoute du bioxyde d'hydrogène à une solution de permanganate de potasse acidulée par l'acide sulfurique étendu, il se dégage plus d'oxygène que lorsqu'on laisse couler la solution de permanganate dans un mélange de bioxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique. Ainsi, 2,2 c. c. d'une solution de bioxyde d'hydrogène versés dans une solution acidulée de permanganate de potasse, ont fourni 43,49 c. c. et 43,76 c. c. d'oxygène. Additionnés d'acide sulfurique et titrés au moyen de permanganate de potasse, comme à l'ordinaire, 2,2 c. c. de la même solution de bioxyde d'hydrogène n'ont dégagé que 33,47 c. c. et 33,59 c. c. d'oxygène. Comme corollaire, la quantité de permanganate réduite dans le premier cas, est beaucoup plus considérable que celle réduite dans le second. 2,2 c. c. de peroxyde d'hydrogène additionnés d'acide sulfurique ont exigé, lors du titrage, 20,1 c. c. de la solution de permanganate. D'autre part, 2,2 c. c. de bioxyde d'hydrogène ajoutés goutte à goutte à la solution acidulée de permanganate de potasse ont réduit 40 centimètres cubes de celle-ci. Par contre, lorsqu'on emploie l'acide acétique à la place de l'acide sulfurique dans le titrage de bioxyde d'hydrogène, les résultats obtenus sont identiques quel que soit l'ordre dans lequel on opère le titrage.

Après avoir exposé ses expériences, M. Ramsay dit :

« Les résultats obtenus par Bach sont maintenant faciles à expliquer. Ayant ajouté une solution titrée de permanganate de potasse à un mélange de peroxyde et d'acide sulfurique, il a cru déterminer la teneur en peroxyde de la solution. Mais, en fait, il a employé trop peu de permanganate, grâce à la formation d'acide persulfurique. L'oxygène recueilli *en ajoutant le peroxyde à un mélange de permanganate et d'acide sulfurique* était par conséquent en quantité trop grande par rapport au poids apparent du peroxyde en solution, et de cette manière il (Bach) a été conduit à imaginer l'existence d'un peroxyde d'hydrogène contenant plus d'oxygène que le bioxyde. »

On voit que pour expliquer mes résultats M. Ramsay m'attribue, sans autre forme de procès, un mode opératoire qui est calqué sur ses expériences. Il prétend que j'aurais d'abord titré mon mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique au moyen de permanganate, comme à l'ordinaire, et que, pour déterminer l'oxygène mis en liberté, j'aurais procédé inversement, c'est-à-dire en ajoutant la solution initiale de peroxyde à un mélange de permanganate et d'acide sulfurique. Naturellement, j'aurai dû obtenir dans ces conditions un excédent d'oxygène. Or, comme il ressort de mon mémoire ⁽³⁾, ce mode opératoire est *exactement le contre-pied de ma méthode d'analyse*. Cette méthode consiste à titrer le liquide supposé contenir des peroxydes d'hydrogène au moyen d'une solution de permanganate et à mesurer l'oxygène qui se dégage *dans cette réaction même*, et non dans un titrage inverse. J'ai même combiné à cet effet et décrit un appareil qui permet de réaliser simultanément cette double opération avec le degré de précision voulu. De cette manière, j'ai évité l'erreur enfantine que M. Ramsay m'attribue gratuitement. Il en résulte que toutes ses conclusions n'ont rien à voir à mes expériences, ni à l'existence du tétr oxyde d'hydrogène. Je ne puis que regretter que M. Ramsay ait cru pouvoir critiquer mon travail sans le connaître autrement que par oui-dire.

Comme suite à ma réponse ⁽⁴⁾ aux objections soulevées par M. Armstrong ⁽⁵⁾ contre mes conclusions, je crois utile de publier quelques expériences qui montrent d'une manière indiscutable que, contrairement à l'hypothèse énoncée par M. Armstrong, il ne se forme pas d'acide persul-

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1901, p. 1326.

(2) *Moniteur Scientifique*, 1900.

(3) *Loc. cit.*

(4) *Moniteur Scientifique*, janvier 1901.

(5) *Proceedings of the Chem. Soc.*, 1900, t. XVI, p. 134.

furique dans l'action de l'acide sulfurique en solution normale sur le peroxyde d'hydrogène. Comme, suivant M. Ramsay, l'emploi de l'acide acétique à la place de l'acide sulfurique donne des résultats qui sont en dehors de toute contestation possible, j'ai fait des expériences comparées avec ces deux acides en solution normale et le peroxyde d'hydrogène.

Des portions de 10 centimètres cubes d'une solution de peroxyde d'hydrogène pur ont été additionnées (A) de 90 centimètres cubes d'acide sulfurique normal et (B) de 90 centimètres cubes d'acide acétique normal. Les solutions obtenues ont été titrées au moyen de permanganate de potasse dans l'appareil mentionné plus haut et l'oxygène mis en liberté a été recueilli et mesuré dans chaque cas. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TITRE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSE : 1 CENTIMÈTRE CUBE = 0,000952 gr. O.

	Solution de peroxyde employée	Solution de permanganate consommée	Oxygène dégagé (10° et 769 mm.)	Oxygène dégagé (0° et 760 mm.)	Théorie
$H_2O_2 + n - H_2SO_4$	5 cent. cubes	10,9 cent. cubes	15,6 cent. cubes	14,05 cent. cubes	14,40 cent. cubes
	5 »	10,9 »	15,3 »		
	5 »	10,9 »	15,4 »		
	5 »	10,8 »	15,3 »		
	Moyenne	10,87 cent. cubes	15,4 cent. cubes		
$H_2O_2 + n - C_2H_4O_2$	5 cent. cubes	10,9 »	15,2 »	13,93 cent. cubes	14,44 cent. cubes
	5 »	10,9 »	15,5 »		
	5 »	10,9 »	15,3 »		
	5 »	10,9 »	15,3 »		
	Moyenne	10,9 cent. cubes	15,33 cent. cubes		

Il résulte de ces expériences que le peroxyde d'hydrogène, traité soit par l'acide sulfurique normal, soit par l'acide acétique normal, dégage lors du titrage au moyen de permanganate de potasse une quantité d'oxygène qui correspond exactement à la théorie.

Dans l'action de l'acide sulfurique normal sur le peroxyde d'hydrogène, il ne se forme donc aucune combinaison peroxydée qui soit sans action sur le permanganate de potasse (« acide persulfurique »).

Ce résultat a encore été confirmé par le titrage inverse.

10 centimètres cubes de la solution initiale de peroxyde d'hydrogène ont été additionnés (C) de 90 centimètres cubes d'eau, et le liquide obtenu a été versé dans la burette de l'appareil. Dans le vase à décomposition du même appareil, on a introduit 21,8 c. c. de la solution de permanganate (le double de la quantité théorique) et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, et on a ajouté au mélange, au moyen de la burette, 5 centimètres cubes de la solution de peroxyde. Obtenu :

(C) 13,2 cc ; 13,6 cc. ; 13,1 cc. ; Moyenne : 13,32 cc. O ; (réduit à 0° et 760 mm.)

Théorie : 14,44

De tout ce qui précède il faut tirer la conclusion que l'excédent d'oxygène que j'ai obtenu à l'analyse d'une solution de peroxyde préparée en décomposant le tétr oxyde de potassium par l'acide sulfurique normal, ne pouvait pas provenir de la décomposition catalytique de l'acide persulfurique pour l'excellente raison que celui-ci ne se forme pas dans les conditions de mon expérience.

REVUE DES PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'ÉTUDE CHIMIQUE
DE LA COLOPHANE

Par M. M. Vèzes.

La colophane peut être considérée comme l'un des types les mieux caractérisés de matières résineuses : parmi les corps assez divers que l'on rassemble sous le nom général de résines, c'est celui qui mérite le mieux ce titre, se distinguant des baumes par l'absence d'huiles essentielles, d'alcools ou d'éthers, se distinguant des gommes-résines par l'absence de matières gommeuses plus ou moins solubles dans l'eau. C'est la résine par excellence : certains auteurs l'appellent communément : « la résine des résines ».

C'est aussi, de toutes les matières résineuses, celle dont la production est le plus abondante et l'emploi le plus répandu. Les Etats-Unis d'Amérique (région du Sud-Est) en produisent annuellement plus de 200 000 tonnes ; la France (région landaise) accuse une production annuelle de 55 000 tonnes environ ; l'Espagne (région centrale) en produit également quelques milliers de tonnes par an.

Dans ces divers pays, le mode de production de la colophane est, à quelques détails près, le même. Le pin maritime en France, le pin à longues feuilles (*pinus australis*) aux Etats-Unis, quelques autres variétés de conifères dans diverses régions de l'Europe, fournissent par exsudation un produit résineux complexe auquel on donne en général le nom de térébenthine (en France, on désigne de préférence par le mot de « gemme » le produit brut de l'exsudation du pin maritime, et l'on réserve le nom de térébenthine à la gemme purifiée par fusion, décantation et filtration). En soumettant cette térébenthine à la distillation en présence de l'eau, on en sépare une huile essentielle, l'essence de térébenthine ; le résidu de cette distillation, débarrassé d'humidité par quelques minutes de chauffe à l'abri de l'eau, constitue la colophane.

En France, on donne le nom de « brais » aux colophanes colorées, depuis le jaune foncé (brai clair) jusqu'au noir (brai noir). Dans tout ce qui va suivre, pour simplifier le langage, nous conserverons le nom de colophane pour désigner l'ensemble des produits secs résiduels de la distillation de la térébenthine, quelle que soit leur coloration.

Quelques-uns des travaux que nous allons avoir à citer, comme ayant contribué à établir quelques points de l'histoire chimique de la colophane, ont porté sur une substance connue dans la région landaise sous le nom de « galipot » : le galipot est le produit qui résulte de la dessiccation, sur l'arbre même, de la térébenthine ou gemme qui exsude de ses pores. C'est donc un produit intermédiaire entre la térébenthine et la colophane : il diffère de la térébenthine en ce qu'une évaporation spontanée, à la température ordinaire, lui a enlevé une partie de son essence ; il diffère de la colophane en ce qu'il contient encore une certaine proportion d'essence, et surtout en ce qu'il n'a pas subi l'action de la chaleur nécessaire pour l'élimination totale de cette essence.

I

Depuis un siècle environ que la distillation de la térébenthine est entrée dans la pratique industrielle, de nombreuses recherches ont été faites pour élucider la composition chimique de la colophane.

Braconnot (*Annales de Chimie*, t. LXVIII, p. 67, 1808) paraît être le premier⁽¹⁾ qui ait reconnu le caractère acide de la colophane, et la faculté qu'elle possède de s'unir aux alcalis pour donner des savons résineux. Le premier, il fit à ce sujet un essai quantitatif : « 50 grammes de poix-résine (colophane), chauffés jusqu'à saturation avec une dissolution de potasse, ont été dissous entièrement ; on a obtenu par évaporation 69 grammes de savon résineux solide, sec à une température froide, d'une couleur brune ».

Gay-Lussac et Thénard (*Recherches physico-chimiques*, t. II, p. 311, 1810) parvinrent, malgré d'assez grandes difficultés expérimentales, à faire l'analyse élémentaire de la colophane : « La résine de térébenthine qu'on a analysée est celle que l'on trouve dans le commerce ; elle est très

(1) En même temps que lui, Bouillon-Lagrange et Vogel (*Annales de Chimie*, t. LXXII, p. 79, 1809) avaient observé que la térébenthine de Venise rougit le tourne-sol. Mais ils n'avaient pas su déduire de cette observation la conséquence qu'elle comporte : « comme tous les acides végétaux sont solubles dans l'eau, il est encore difficile d'attribuer à la présence d'un acide cette propriété des résines de rougir le tourne-sol » (*Loc. cit.*, p. 80).

solide, légèrement brune, très cassante, et absolument sans odeur ». Ils ont trouvé comme composition centésimale de ce produit

C.	75,94
H.	10,72
O.	13,34

nombre qui conduit à la formule brute $C^{30}H^{51}O^4$ (1).

Quelques années plus tard, les perfectionnements apportés par Berzelius et Liebig à la méthode beaucoup trop délicate employée par Gay-Lussac et Thénard, permirent à d'autres savants de faire à leur tour l'analyse élémentaire de la même substance. Th. de Saussure (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XIII, p. 342, 1820) opéra sur de la poix-résine commerciale, préalablement purifiée par dissolution dans le naphte. « La poix-résine du commerce n'est pas une substance homogène, puisqu'elle n'est que partiellement soluble dans l'alcool ou dans le naphte ; ce n'est qu'à la partie la plus soluble qu'on peut supposer quelque homogénéité. Après avoir fait macérer à froid de la poix résine du commerce dans une petite quantité de naphte pur, j'ai décanté la partie transparente de la solution. Elle a fourni, par son évaporation spontanée, un résidu d'un jaune pâle, confusément cristallisé à la surface. Il a conservé pendant plusieurs mois de la mollesse et de la viscosité ; mais, par une longue exposition à l'air, il est devenu parfaitement sec, et susceptible d'être réduit en poudre. Il était un peu plus pesant que l'eau, et il se dissolvait à froid en toute proportion dans l'alcool de densité 0,84. » L'analyse élémentaire de ce produit a donné :

C.	77,40
H.	9,55
O.	13,05

nombre qui conduit à la formule brute $C^{31}H^{46}O^4$.

Th. Thomson (*Journal de Schweigger*, t. XXXI, p. 480, 1821) a fait porter ses recherches sur la colophane ordinaire du commerce, et étudié plus spécialement la variation de composition qu'elle subit par le fait de la fusion, en même temps que sa coloration jaune rougeâtre devient notablement plus foncée. Il donne comme résultat de ses analyses, pour la colophane commerciale ordinaire, la formule $C^{10}H^{22}O^3$; pour la même colophane, analysée après fusion, la formule $C^8H^4O^6$.

Ure (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXIII, p. 377, 1823) a fait également l'analyse élémentaire de la colophane, mais sans donner aucun détail sur l'origine du produit analysé. Les nombres qu'il a obtenus :

C.	73,6
H.	12,9
O.	13,5

conduisent à la formule $C^{29}H^{60}O^4$.

Comme on le voit par les nombres et les formules qui viennent d'être cités, ces premières recherches ont fourni des résultats très peu concordants. Il n'y a là rien qui doive surprendre, car elles ont porté sur des matières qui sont loin d'être homogènes, sur des mélanges ; de plus, les mélanges analysés par ces auteurs n'étaient pas nettement définis quant à leur origine, et pouvaient provenir d'arbres différents.

Il était donc nécessaire, au lieu de soumettre à l'analyse élémentaire des échantillons de colophane d'origine diverse, de séparer tout d'abord, par l'analyse immédiate, les constituants chimiquement définis, les espèces chimiques qu'ils peuvent contenir. Th. de Saussure (voir plus haut) avait déjà distingué dans la colophane deux principes immédiats, l'un soluble dans le naphte, l'autre insoluble. Il avait observé aussi que l'action de l'alcool donne lieu à une séparation analogue. J. F. Bonastre (*Journal de Pharmacie*, t. VIII, p. 571, 1822), reprenant cette étude, constata l'existence dans la plupart des matières résineuses « d'une résine proprement dite, soluble dans l'alcool à froid, — et d'une sous-résine presque toujours insoluble dans l'alcool bouillant ou l'éther ». La première est acide : sa solution alcoolique rougit le tournesol ; la seconde est neutre. Bonastre a isolé la sous-résine contenue dans le baume du Canada, sorte de térébenthine fournie par le sapin balsamique (*abies balsamea*) ; il a été moins heureux avec la térébenthine du pin maritime (*loc. cit.*, p. 574) : « Dans la térébenthine de Bordeaux, la plus soluble (dans l'alcool) de toutes, on remarque aussi une sous-résine, mais qui disparaît de suite (se dissout dans l'alcool) par une légère chaleur ; elle est soluble dans l'alcool à 36°. Il faut pour se la procurer de l'alcool plus faible, encore n'ai-je pu l'obtenir à l'état sec et pulvérulent ».

Riess (*Journal de l'Institut polytechnique de Vienne*, t. I, p. 435, 1824) paraît être le premier

(1) Cette formule et toutes celles qui suivront sont calculées par rapport aux poids atomiques C = 12,00 ; H = 1,01 ; O = 16,00.

qui ait extrait de la colophane un principe cristallisé : « De la colophane blanche du pinus sylvestris, dissoute dans l'alcool à 34-36° B^e (environ 85° Gay-Lussac), et additionnée d'acide sulfurique, azotique ou chlorhydrique, donne, dans des circonstances favorables (?), des cristaux pouvant atteindre jusqu'à un pouce de long. » L'étude de ces cristaux n'a point été poursuivie.

Baup (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXXI, p. 108, 1826) a retiré aussi de diverses colophanes des principes cristallisés ; malheureusement, il ne donne aucun détail sur le procédé employé pour cette extraction. « Dans la résine du pinus abies L. (faux sapin ou épicéa), j'ai trouvé une nouvelle substance cristallisant en lames carrées, soluble à 14° dans 7,5 p. d'alcool à 88°, insoluble dans l'eau. Dans la colophane de France, provenant, selon toute apparence, du pinus maritima ou pinaster, j'en ai trouvé une autre cristallisable en lames triangulaires, soluble dans près de 4 parties d'alcool, également insoluble dans l'eau. Ces deux nouvelles substances réagissent à la manière des acides... ; j'ai nommé la première acide abiétique, et la seconde acide pinique ».

Peu de temps après, Bussy et Lecanu (*Journal de Pharmacie*, t. XIII, p. 6, 1827) ont fait une observation analogue : « La saponification du résidu de la distillation de l'huile de ricin nous ayant fait penser que les résines, substances avec lesquelles cette matière paraît avoir quelque analogie, pourraient bien aussi, par l'action des alcalis, être transformées en acides, nous avons vu qu'en traitant par la potasse caustique la térébenthine préalablement privée d'huile essentielle (la colophane), on la transformait en deux acides : l'un solide et cristallisable, l'autre liquide, de consistance visqueuse. »

Mais c'est surtout aux recherches d'Unverdorben (1824-1832) que sont dus les principaux progrès faits à cette époque sur cette question. Après avoir, dans un premier mémoire (*Unverdorben's Neues Journal der Pharmacie*, t. VIII, p. 21, 1824, et *Ann. de Poggendorf*, t. VII, p. 311, 1826), étudié l'action des alcalis sur la colophane brute, préparé et analysé les savons qui résultent de son union avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, la strontiane, la baryte et l'oxyde de cuivre, — Unverdorben (*Ann. de Poggendorf*, t. XI, pp. 27, 230, 393, 1827) distingue dans cette colophane brute deux acides distincts, l'un amorphe, l'acide pinique, l'autre cristallisé, l'acide sylvique ; et une résine neutre à laquelle il donne le nom de « résine indifférente ».

L'acide pinique s'extrait de la colophane par l'alcool à 72°, dans lequel il est soluble à froid. La solution alcoolique obtenue est additionnée d'une solution alcoolique d'acétate de cuivre, et donne un précipité vert floconneux de pinate de cuivre. Ce précipité est lavé à l'alcool froid, puis dissous dans une solution alcoolique de gaz chlorhydrique ; en ajoutant à cette liqueur la moitié de son volume d'eau, et portant à l'ébullition, on reprécipite tout l'acide pinique qu'elle contient (*loc. cit.*, pp. 36, 37).

La résine indifférente, qui a été également dissoute par l'alcool froid, se trouve contenue dans la liqueur filtrée après précipitation du pinate de cuivre. Elle est reprécipitée par l'eau et purifiée par redissolution dans l'alcool (*loc. cit.*, p. 36).

L'acide sylvique, mélangé à de petites quantités d'acide pinique, forme la partie de la colophane qui est restée insoluble dans l'alcool froid. Ce résidu est dissous dans deux parties d'alcool à 72° bouillant, et l'on filtre à chaud la solution obtenue. Par refroidissement, l'acide sylvique se dépose en une masse cristalline contenant encore 4 % de son poids d'acide pinique. On l'en débarrasse par des recristallisations répétées dans l'alcool à 72° bouillant (*loc. cit.*, p. 393), ou mieux dans 2 parties d'alcool absolu, additionné de 1/10 d'acide sulfurique concentré, et chaud (*loc. cit.*, p. 396). Les beaux cristaux incolores obtenus après refroidissement dans ce dernier procédé sont des prismes rhombiques à 4 pans, terminés par quatre facettes, et affectant une forme tabulaire (*loc. cit.*, p. 396).

Appliquant ces procédés de séparation et de purification à l'étude des colophanes provenant de diverses sources, Unverdorben a constaté que la colophane ordinaire du commerce (colophane d'Amérique, la plus répandue en Allemagne), est formée presque uniquement d'acide pinique, de sorte que les détails donnés dans son premier mémoire sur les savons résineux que fournit la colophane commerciale peuvent être appliqués presque sans modifications aux pinates métalliques (*loc. cit.*, p. 28, note ; p. 44). Au contraire, un échantillon de colophane française claire, additionnée à froid de 6 parties d'alcool à 72°, a donné une bouillie huileuse d'acide pinique et sylvique ; exposée à l'air, cette bouillie a fourni lentement une abondante cristallisation de ce dernier acide. Les cristaux ainsi obtenus, débarrassés d'acide pinique par lavage avec un excès d'alcool à 72°, formaient 15 % du poids de la colophane employée (*loc. cit.*, p. 45).

D'autres sortes de colophane, moins usuelles et moins répandues que celles d'Amérique et de France, ont fourni à Unverdorben des résultats non moins discordants. Celle qui provient de la térébenthine de Venise (du pinus larix) est constituée surtout par de l'acide pinique, avec une quantité de résine indifférente qui n'excède pas 1/8 du poids de cet acide (*loc. cit.*, p. 35). Celle que fournit le baume du Canada (de l'abies balsamea) a une composition analogue (*loc. cit.*,

p. 39). La poix de Bourgogne (de l'abies excelsa) donne de même de l'acide pinique presque pur (*loc. cit.*, p. 44). Le pin sylvestre de Saxe a fourni trois sortes diverses de colophane : une blanche, opaque, ayant l'aspect du blanc de baleine, et constituée presque exclusivement par de l'acide sylvique, avec environ 8 % d'acide pinique ; une jaune, à demi translucide, contenant 90 % d'acide pinique, 9 % d'acide sylvique et 1 % d'une résine insoluble dans l'essence de térébenthine ; enfin, une jaune, d'aspect et de composition analogues à la précédente, mais où la proportion de résine insoluble dans l'essence atteint 25 % (*loc. cit.*, p. 40). Enfin, le galipot solidifié sur le tronc du pinus abies de Saxe contient 40 % d'acide pinique, 20 % d'acide sylvique, 30 % d'une résine insoluble dans le pétrole ou dans l'essence de térébenthine, mais précipitable par l'acétate de cuivre ; le reste est constitué principalement par une résine indifférente, insoluble dans le pétrole ou les alcalis, sans action sur l'acétate de cuivre (*loc. cit.*, p. 43).

Comme on le voit par ces exemples, chaque variété de conifère fournit une colophane de composition spéciale, de sorte que les recherches faites sur un échantillon donné de colophane n'auront de sens précis que si cet échantillon est d'origine bien connue et provient d'un arbre bien déterminé. C'est là un principe qui ressort très nettement de l'important travail d'Unverdorben, et qu'il y aura lieu d'appliquer à l'étude critique de tous les travaux postérieurs.

II

S'inspirant de ce principe, A. Cailliot (*Essai chimique sur la térébenthine des sapins à cône redressé*, Thèse, Strasbourg, 1830) a fait l'étude détaillée de trois matières résineuses de provenance authentique, la térébenthine de Strasbourg de l'abies excelsa, la térébenthine de Strasbourg (goût de citron) de l'abies pectinata, et le baume du Canada de l'abies balsamea.

La méthode d'analyse immédiate qu'il emploie (*loc. cit.*, p. 7) diffère de celle d'Unverdorben. Après élimination de l'essence de térébenthine par distillation en présence de vapeur d'eau, la colophane résiduelle est traitée par l'alcool à 86° jusqu'à épuisement. Il reste un résidu, insoluble dans l'alcool ou dans le pétrole, sans action sur les alcalis : c'est une résine indifférente, à laquelle Cailliot donne le nom de sous-résine ou *résinule*. Les résinules fournies par l'abies excelsa et l'abies balsamea sont identiques ; celle de l'abies pectinata en diffère par une fusibilité un peu moindre.

La solution alcoolique, évaporée, laisse un résidu que l'on traite par un excès de carbonate de potassium ; le résinate alcalin obtenu, délayé dans 25 ou 30 parties d'eau, abandonne bientôt un dépôt cristallin. Ce dépôt, que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool, est formé principalement d'une résine neutre, soluble dans l'alcool et le pétrole, très fusible, inattaquable par les alcalis, cristallisant en aiguilles dont la base est un quadrilatère presque rectangle, et dont les faces sont inclinées sur l'axe du solide de manière à former une pyramide plus ou moins allongée (*loc. cit.*, p. 34). Cette résine, étant identique dans les trois sortes de térébenthine examinées, a reçu le nom d'*abiétine*.

Enfin la solution de laquelle s'est séparée l'abiétine, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un dépôt blanc floconneux, que l'on purifie par dissolution dans l'eau ammoniacale, précipitation des impuretés par l'eau, et reprécipitation de la liqueur filtrée par un acide. On obtient ainsi une résine acide formant avec la baryte un sel insoluble, et qui, étant identique dans les trois sortes de térébenthine étudiées, a reçu le nom d'*acide abiétique* (*loc. cit.*, pp. 9, 10). Cet acide, qui n'a point été obtenu à l'état cristallisé, est très soluble dans l'alcool, l'éther, le pétrole ; il donne avec les bases alcalines des sels neutres solubles dans l'eau, et des sels acides que l'eau dédouble en acide et sel neutre ; ses sels non alcalins sont insolubles dans l'eau. Il présente la plus grande analogie avec les acides des corps gras, et particulièrement avec l'acide oléique (*loc. cit.*, pp. 10, 30).

Les proportions, suivant lesquelles ces trois sortes de corps (résinule, abiétine, acide abiétique) entrent dans la composition des trois térébenthines étudiées, conduisent, pour les colophanes correspondantes, aux chiffres suivants (*loc. cit.*, pp. 47-58) :

	Abies balsamea	Abies pectinata	Abies excelsa
Résinules.	12 0/0	10 0/0	33 0/0
Abiétine	18 »	18 »	10 »
Acide abiétique	70 »	72 »	57 »

Cailliot a abordé également, mais sans la pousser aussi loin, l'étude de la térébenthine de Venise, fournie par le mélèze (*Larix europea*), et celle des térébenthines fournies par le *Pinus maritima* (térébenthine de Bordeaux) et par le *Pinus sylvestris*. La première lui a donné, après séparation de l'huile essentielle, une résine neutre, soluble dans l'alcool, l'éther et le pétrole,

inattaquable par les alcalis, à peine solide à 10° , visqueuse et incristallisable, à laquelle il a donné le nom de *laricine* ; et une résine acide, qui (au moins celle extraite de la térébenthine de Bordeaux) paraît être identique à l'acide abiétique (*loc. cit.*, pp. 61, 65).

Pas plus que Unverdorben, Cailliot n'a fait l'analyse élémentaire et établi la composition centésimale des principes immédiats qu'il a extraits des produits étudiés par lui : c'est dans des travaux postérieurs qu'il faut aller chercher cette suite nécessaire des recherches qui viennent d'être signalées. On ne la trouvera pas encore dans le travail, important à un autre point de vue, de Blanchet et Sell (*Journal de Pharmacie*, t. XX, p. 229, 1834). Ces auteurs, après avoir établi l'identité de composition de l'essence de térébenthine provenant de diverses sources, ont analysé la colophane provenant de la térébenthine de Strasbourg, sans en séparer préalablement les constituants immédiats, mais en la purifiant par dissolution dans l'éther et reprécipitation par l'eau. Le produit parfaitement incolore ainsi obtenu a donné à l'analyse :

	Trouvé		Calculé pour $C^{10}H^{16}O$
	1	2	
C	80,04	79,27	78,87
H	10,01	10,15	10,62
O	9,95	10,58	10,51

nombres d'où les auteurs tirent cette conclusion, que la colophane résulte d'une fixation d'oxygène sur l'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$.

C'est à Trommsdorf, à Liebig et à H. Rose que revient l'honneur d'avoir, presque en même temps, commencé l'étude analytique précise des constituants immédiats de la colophane, tels que permettent de les extraire les méthodes de séparation instituées par Unverdorben. Trommsdorf (*Ann. de Liebig*, t. XIII, p. 169 ; 1835) a étudié à ce point de vue l'acide sylvique, que son état cristallisé permet de purifier plus sûrement que les autres principes résineux immédiats. Cet acide a été préparé, à partir de la colophane commerciale (vraisemblablement américaine), par la méthode d'Unverdorben ; pour le débarrasser des résines incristallisables qui l'accompagnent en petite quantité et lui communiquent une coloration jaunâtre, on le dissout à chaud dans l'alcool à 80° , on ajoute à la solution chaude assez d'eau pour précipiter une partie de l'acide sylvique et entraîner avec lui la majeure partie des impuretés, on filtre à chaud, et l'on fait cristalliser par refroidissement l'acide resté dissous. Cette opération, répétée trois ou quatre fois, fournit des cristaux parfaitement incolores, résultat que l'on n'aurait pu obtenir par des recristallisations simples. L'analyse de ces cristaux a donné :

	Trouvé				Calculé pour $C^{10}H^{15}O$
	1	2	3	Moyenne	
C	79,66	79,99	»	79,82	79,39
H	9,82	9,79	9,84	9,82	10,02
O	10,52	10,22	»	10,37	10,59

D'autre part, l'analyse du sylvate de cuivre, obtenu en précipitant une solution alcoolique d'acide sylvique par une solution alcoolique d'acétate de cuivre, conduit à quadrupler la formule ainsi obtenue, et à l'écrire $C^{40}H^{60}O^4$. On voit que l'acide sylvique n'est pas, comme le présument Blanchet et Sell, un oxyde de l'essence de térébenthine, mais l'oxyde d'un radical qui diffère de cette essence par un atome d'hydrogène en moins.

Liebig (*Ann. de Liebig*, t. XIII, p. 174 ; 1835), ayant analysé un échantillon d'acide sylvique (et non pinique, comme il l'imprime par erreur) ⁽¹⁾ fourni par Trommsdorf, obtient des résultats tout à fait concordants : carbone, 79,74 % ; hydrogène, 9,82 % ; oxygène, 10,44 %.

Henri Rose (*Ann. de Liebig*, t. XIII, p. 174 ; 1835) a également analysé un échantillon d'acide sylvique, mais il n'en indique ni l'origine, ni le mode de purification. Il a trouvé des nombres qui s'écartent peu des précédents : carbone, 79,15 % ; hydrogène, 9,93 % ; oxygène, 10,92 % (*loc. cit.*, p. 184). L'analyse du sylvate d'argent, poudre amorphe obtenue par précipitation au moyen d'une solution alcoolique d'azotate d'argent, et celle du sylvate de plomb, préparé de même à partir de l'acétate de plomb, le conduisent à admettre, comme Trommsdorf, que la formule de l'acide sylvique comporte 4 atomes d'oxygène (*loc. cit.*, p. 187). Il prépare

(1) Voir à ce sujet *Ann. de Poggendorff*, t. LIII, p. 383 ; 1841.

enfin l'acide pinique, analyse son sel de plomb, et, lui trouvant une composition analogue à celle du sylvate de plomb, en conclut que les deux acides sylvique et pinique possèdent la même composition centésimale (*loc. cit.*, p. 188).

Quelques années plus tard, Laurent (*Ann. de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LXV, p. 325 ; 1837) analyse aussi l'acide sylvique, préparé par la méthode d'Unverdorben à partir d'une térébenthine dont il n'indique pas l'origine, et l'acide pinique, obtenu par évaporation spontanée d'une dissolution étherée de térébenthine liquide épaisse (?). Il trouve les résultats suivants :

	Trouvé			Calculé pour C ⁴⁰ H ⁶⁰ O ⁴
	Acide sylvique		Acide pinique	
	1	2		
C	79,58	79,50	79,13	79,39
H	9,91	9,90	9,73	10,02
O	10,51	10,60	11,14	10,59

et conclut, lui aussi, que les deux acides ont même formule.

Enfin, dans un travail postérieur, H. Rose (*Ann. de Poggendorf*, t. LIII, p. 374 ; 1841), reprenant l'analyse de l'acide sylvique préparé et purifié très soigneusement par les méthodes de Unverdorben et de Trommsdorff combinées, obtient des nombres qui viennent encore confirmer la formule ci-dessus : carbone, 79,28 et 79,97 % ; hydrogène, 9,95 et 9,97 % ; oxygène, 10,77 et 10,06 %.

Jusqu'à cette époque, le nom d'acide sylvique est employé pour désigner l'acide cristallisé que contient la colophane commerciale, sans distinction entre la colophane américaine et la colophane française. C'est Laurent (*Ann. de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LXXII, p. 383 ; 1839) qui porte le premier coup à cette généralisation excessive. « Je crois que toutes les térébenthines des diverses espèces de pins sont à examiner, et que dans la plupart d'entre elles, on rencontrera des acides différents. Il est très probable, par exemple, que l'acide abiétique découvert par M. Cailliot dans la térébenthine de Strasbourg n'est pas, comme on l'a donné à entendre plus tard, un mélange d'acides pinique et sylvique, mais bien un nouveau composé (*loc. cit.*, p. 384).

Laurent constate, en effet, que la colophane de Bordeaux, extraite de la térébenthine du *Pinus maritima*, contient un acide cristallisable qui diffère par ses propriétés de l'acide sylvique. Pour l'obtenir, on pulvérise la colophane, on l'épuise par l'alcool froid, et l'on dissout le résidu dans l'alcool bouillant : par refroidissement, il se dépose des « masses ou croûtes cristallines, tuberculeuses, d'une blancheur éclatante », fondant à 125°. Leur recristallisation dans l'alcool chaud, effectuée sous le microscope, fournit « d'abord des ellipses très régulières dont le diamètre est égal à celui d'un grain de fécule ; plus tard, dans quelques-unes d'entre elles, on distingue deux diamètres inclinés égaux. Quelques-unes de ces ellipses sont groupées deux à deux ou trois à trois, à peu près comme le sont les trois grands cercles perpendiculaires d'une sphère. Ces ellipses prennent ensuite la forme d'un octogone, puis celle d'un rectangle légèrement tronqué sur les angles. Enfin, un quart d'heure ou une heure après, on ne voit plus que des rectangles ou des prismes à base rectangulaire, passant quelquefois au prisme droit à six pans, sans modifications. On peut obtenir des cristaux de cette dernière forme parfaitement nets, et bien faciles à distinguer à l'œil nu, en abandonnant pendant un mois à l'évaporation spontanée, dans un vase un peu haut, la dissolution alcoolique d'où se sont déposés les premiers cristaux de cet acide » (*loc. cit.*, pp. 386-387).

Ce nouvel acide, auquel Laurent, en raison de son origine, donne le nom d'*acide pimarique* (de *pinus maritima*), correspond à la même composition centésimale que les acides pinique et sylvique :

	Trouvé	Calculé pour $C^{40}H^{60}O^4$
C	79,65	79,39
H	9,72	10,02
O	10,63	10,59

D'autre part, l'analyse de son sel de plomb, séché dans le vide sec et obtenu en versant une dissolution alcoolique bouillante d'acide pimarique dans une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, montre que sa formule est la même que celle des acides pinique et sylvique : oxyde de plomb trouvé, 26,50 % ; calculé pour $C^{40}H^{58}PbO^4$, 27,53 %.

L'acide pimarique, distillé dans le vide, donne une matière liquide qui se fige dans le récipient

sous forme d'une résine « limpide, légèrement colorée en jaune, et dure comme la colophane », d'aspect tout à fait semblable à l'acide pimarique fondu. Mais sa recristallisation dans l'alcool bouillant montre de suite que l'on a affaire à un nouveau composé : sous le microscope, elle fournit « une multitude de petites demi-ellipses, que l'on prendrait volontiers pour celles de l'acide pimarique qui auraient été coupées en deux suivant leur grand axe. Ces demi-ellipses en grossissant deviennent des triangles isocèles dont l'angle au sommet est obtus. On peut obtenir de très beaux cristaux en faisant dissoudre dans l'alcool bouillant la résine distillée dans le vide ; par le refroidissement, et mieux encore par l'évaporation spontanée dans un vase un peu profond, on obtient des groupes de cristaux qui ont la forme de tables ou lamelles triangulaires dont les côtés ont deux à trois lignes de longueur ; la face qui correspond à la base du triangle est inclinée, et les deux autres côtés du triangle sont remplacés par deux facettes ; l'angle sommet est légèrement tronqué. Pour obtenir cet acide, que je nommerai *pyromarique*, il n'est pas nécessaire de faire la distillation dans le vide. Il se forme également sous la pression de 76 centimètres ; mais alors il est mêlé d'un peu d'huile », dont on peut le débarrasser par recristallisation dans l'alcool (*loc. cit.*, p. 391). Cet acide pyromarique « peut encore très facilement se distinguer de l'acide pimarique, en versant sa solution alcoolique bouillante et étendue dans une solution alcoolique bouillante et très peu concentrée d'acétate de plomb. Il ne se forme pas de précipité immédiatement ; peu à peu l'on voit se déposer de longues aiguilles très fines, qui sont des prismes à quatre pans terminés par des pyramides ou des biseaux très aigus. 24 heures après, tout le sel s'est entièrement précipité » (*loc. cit.*, p. 392). Au contraire, le pimarate de plomb, obtenu dans des conditions analogues, n'est pas cristallisé (*loc. cit.*, p. 389). L'analyse de l'acide pyromarique donne des résultats très voisins de ceux que fournit l'acide pimarique : Carbone, 79,7 % ; hydrogène, 9,9 % ; oxygène, 10,4 %. Celle de son sel de plomb a donné : oxyde de plomb, 26,52 %. La formule de l'acide pyromarique est donc identique à celle de l'acide pimarique (*loc. cit.*, p. 393).

« Dans une colophane dont j'ignore l'origine, et que je me suis procurée chez un droguiste à Paris, j'ai également trouvé cet acide en grande quantité. C'est probablement un produit naturel d'une autre espèce de pin » (*loc. cit.*, p. 393).

Ajoutons, en ce qui concerne cet acide pyromarique, que Laurent a reconnu plus tard (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXII, p. 460 ; 1848) qu'il est identique à l'acide sylvique : « Ayant eu l'occasion de voir de l'acide sylvique, je lui ai trouvé la même forme qu'à mon acide pyromarique. M. Mitscherlich, à qui j'ai montré un échantillon de ce dernier, l'a également reconnu, à sa forme si remarquable, pour de l'acide sylvique. » Tous les détails donnés plus haut sur l'acide pyromarique doivent donc être appliqués à l'acide sylvique.

D'autre part, l'acide pimarique peut encore subir une autre transformation importante. « J'avais conservé dans un flacon bouché des croûtes tuberculeuses, épaisses, d'acide pimarique ; elles étaient parfaitement blanches, un peu tenaces, d'une translucidité analogue à celle de la calcédoine blanche. Au bout de trois mois, ces croûtes étaient devenues un peu jaunes ; elles avaient perdu leur translucidité et elles étaient très friables. Ce changement superficiel m'engagea à examiner si l'acide n'aurait pas été altéré plus profondément. Pour cela, j'en fis dissoudre une portion dans l'alcool bouillant ; par le refroidissement et par l'évaporation spontanée, je n'obtins pas de cristaux, mais une matière sirupeuse un peu jaunâtre, qui devint à l'air de plus en plus épaisse » (*loc. cit.*, p. 394). « Je pris une autre portion de cet acide, en croûtes non fondues et non pulvérisées ; j'y versai un poids d'alcool égal au sien ; tout fut dissous en un instant. Or, lorsque ces plaques venaient de se former, on pouvait les laver à plusieurs reprises avec de grandes quantités d'alcool sans en dissoudre sensiblement. Ces caractères sont très tranchés, surtout la grande différence de solubilité dans l'alcool. L'acide pimarique a donc éprouvé avec le temps et sous l'influence de la lumière solaire un changement plus profond que celui que subit l'acide arsénieux transparent » (*loc. cit.*, p. 395). Ce changement est empêché par le contact de la térébenthine ; il ne se produit qu'avec l'acide pimarique cristallisé, non avec l'acide pimarique fondu ; enfin l'acide pyromarique (sylvique), placé dans les mêmes conditions, n'éprouve aucune modification (*loc. cit.*, p. 396). La composition de l'acide amorphe ainsi obtenu est encore la même que celle des acides pimarique et pyromarique (sylvique) : carbone, 79,5 % ; hydrogène, 9,6 % ; oxygène, 10,9 %. Laurent, après l'avoir désigné par le nom d'acide pimarique amorphe (*loc. cit.*, p. 394), finit (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXII, p. 461 ; 1848) par considérer comme possible « qu'il fût identique à l'acide pinique, si toutefois celui-ci est bien réellement incristallisable dans l'alcool. Il serait donc nécessaire d'examiner les résines qui s'écoulent des autres espèces de pins, afin de s'assurer si elles renferment de l'acide pimarique ou de l'acide sylvique, ou bien si ce dernier ne serait pas un produit de l'action de la chaleur sur le premier. Quant à l'acide pinique, il faudrait également voir s'il existe dans la résine fraîche des pins, ou bien s'il provient d'une modification de l'acide pimarique, sous l'influence du temps ».

III

Avant de donner satisfaction au vœu ainsi exprimé par Laurent, vœu qui n'a été complètement réalisé qu'un demi-siècle plus tard par les travaux de Tschirch et de ses élèves, il était d'abord nécessaire d'étudier d'une façon plus complète ces trois acides pinique, sylvique et pimarique, dont l'existence comme constituants essentiels de la colophane est la conclusion de l'ensemble de travaux que nous venons de citer. Il était surtout nécessaire de rechercher si ces trois corps sont bien des acides distincts.

Siewert (*Zeitschrift für d. ges. Naturwissenschaften*, t. XIV, p. 311; 1859) étudie à ce point de vue les acides sylvique et pimarique, et les compare principalement au point de vue de leurs propriétés physiques. Il trouve que ces deux acides diffèrent par leur point de fusion (l'acide sylvique fond à 162°, l'acide pimarique à 155°), leur densité à 18° (1,1011 pour l'acide sylvique, 1,1047 pour l'acide pimarique), leur forme cristalline (l'acide sylvique est clinorhombique, l'acide pimarique est quadratique), leur pouvoir rotatoire (l'un et l'autre sont lévogyres, mais l'acide sylvique plus que l'acide pimarique). Leur composition est cependant la même, comme le montrent les analyses effectuées comparativement par Siewert :

	Trouvé (moyenne)		Calculé pour $C^{40}H^{60}O^4$
	Acide sylvique	Acide pimarique	
C	79,14	79,02	79,39
H	9,75	9,87	10,02
O	11,11	11,11	10,59

Ce sont donc deux acides isomères.

Maly (*Sitzungsberichte der K. Akad. d. Wiss. zu Wien*, t. XLIV, p. 121; 1861) prépare, à partir de la colophane d'Amérique, un acide cristallisé : il l'obtient en faisant digérer de la colophane concassée avec de l'alcool à 70°, décantant la solution obtenue et redissolvant le résidu dans l'alcool à 90° bouillant; on filtre cette liqueur et on la précipite par l'eau chaude. La masse résineuse ainsi obtenue, abandonnée à elle-même pendant huit jours à trois semaines, se transforme en un magma de petits cristaux mélangés d'une résine brune, dont on peut les débarrasser par des lavages à l'alcool froid. On les purifie ensuite par recristallisation dans l'alcool chaud. Ce mode de préparation rappelle tout à fait, on le voit, celui qu'employait Unverdorben pour l'obtention de l'acide sylvique.

Les cristaux ainsi obtenus fondent à 165° et présentent, en solution dans l'alcool, une réaction acide. Maly donne à cet acide le nom d'*acide abiétique*, et lui attribue la formule nouvelle $C^{44}H^{64}O^2$.

	Trouvé			Calculé pour $C^{44}H^{64}O^2$
	1	2	3	
C	78,62	»	78,54	78,50
H	9,84	9,59	9,73	9,61
O	11,54	»	11,74	11,89

La différence entre ces nombres et ceux obtenus pour l'acide sylvique par Trommsdorf, Liebig, Rose, etc., est assez faible pour que Maly se croie autorisé à identifier l'acide sylvique avec l'acide abiétique, en abandonnant, comme inexacte, la formule $C^{40}H^{60}O^4$, jusque-là admise pour l'acide découvert par Unverdorben. Au contraire, l'acide étudié par Siewert sous le nom d'acide sylvique lui paraît devoir conserver, avec cette formule, son nom particulier. Siewert le préparait par la méthode d'Unverdorben, mais il le purifiait par recristallisation dans l'alcool absolu additionné d'acide sulfurique : Maly considère cette recristallisation comme une transformation que subit, sous l'action de l'acide sulfurique, l'acide d'Unverdorben, c'est-à-dire l'acide abiétique. Il obtient, en effet, le véritable acide sylvique, celui de Siewert, en soumettant la colophane au même traitement que pour la préparation de l'acide abiétique, mais en précipitant la solution alcoolique par l'acide sulfurique étendu, au lieu de la précipiter par l'eau.

Dans un second mémoire (*Ann. de Liebig*, t. CXXIX, p. 94; 1864), Maly confirme ces premiers résultats, et décrit plusieurs sels de l'acide abiétique, les sels neutres de potassium, sodium, ammonium, calcium, baryum, magnésium, aluminium, zinc, cuivre et argent, ainsi qu'un sel acide de magnésium. A côté de la colophane d'Amérique, qui lui a fourni de l'acide abiétique avec un rendement de 80 %, Maly a étudié aussi la colophane du sapin (*Pinus abies*) et celle du

mélèze (*Pinus larix*). L'une et l'autre fournissent également des proportions très notables d'acide abiétique. Maly envisage donc cet acide comme le produit caractéristique commun aux colophanes que donnent les différentes espèces du genre des abiétinées (*loc. cit.*, pp. 101, 102).

Dans un travail postérieur (*Ann. de Liebig*, t. CXXXII, p. 249; 1864), Maly étudie l'action de la chaleur sur l'acide abiétique. Cet acide reste inaltéré à 100°; chauffé plus fortement, il ne commence à perdre de l'eau que lorsqu'il subit un commencement de décomposition, manifesté par l'apparition d'une couleur jaune ou brune. On ne peut donc le déshydrater sans le détruire.

Néanmoins il y a lieu de penser que cet acide possède un anhydride, et que c'est sous forme d'anhydride qu'il existe dans la colophane. En effet, la formation des cristaux d'acide abiétique dans une solution alcoolique de colophane est rendue très prompte et très facile par une addition d'eau; une solution de colophane dans l'alcool absolu ne donne pas de cristaux, même après plusieurs mois. C'est pour cela qu'il faut employer, pour préparer l'acide abiétique cristallisé, de l'alcool faible (à 70°), et laisser digérer plusieurs jours la colophane au contact de ce liquide; c'est pour cela aussi que les auteurs qui ont étudié antérieurement le soi-disant acide sylvique n'ont obtenu que des rendements très médiocres, alors qu'ils opéraient plus vite et avec de l'alcool moins dilué. Maly a vérifié du reste que de la colophane, transformée en acide abiétique cristallisé par l'alcool aqueux, a gagné 3,50 % d'eau, alors que l'équation



exige un accroissement de poids de 3,82 %. La colophane des abiétinées est donc, d'après Maly, constituée en majeure partie par de l'anhydride abiétique.

La transformation de la colophane en acide abiétique cristallisé peut d'ailleurs être observée sur place dans les forêts de sapins ou de mélèzes, les gouttes de résine qui exsudent de leurs troncs se concrétant souvent, par des jours pluvieux, en une masse cristalline.

En vue de vérifier la théorie qui vient d'être exposée, Maly a analysé des colophanes fournies par le *Pinus abies* et le *Pinus larix*, et obtenu des résultats qui concordent suffisamment avec la formule $C^{44}H^{62}O^4$:

	Trouvé (moyenne)	Calculé pour $C^{44}H^{62}O^4$
C.	80,23	80,66
H.	9 87	9,57
O.	9,90	9,77

Il conclut que la colophane des abiétinées possède une constitution beaucoup plus simple qu'on ne l'a cru jusqu'alors : ce n'est pas un mélange d'acides isomères, c'est de l'anhydride abiétique presque pur, car cet anhydride forme à lui seul plus des 90 centièmes de la colophane. Les acides antérieurement décrits sont simplement, soit de l'anhydride abiétique impur (acide pinique), soit de l'acide abiétique impur (acide sylvique et probablement aussi acide pimérique).

Flückiger (*Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 235; 1867) apporte à son tour un certain nombre de faits à l'appui de la théorie de Maly. « Une goutte de térébenthine de l'*Abies excelsa*, introduite à l'état frais dans un vase très sec et très bien clos, y est restée parfaitement claire après deux ans de séjour; dans un vase humide, une goutte semblable se transforme bientôt en une masse cristalline » (*loc. cit.*, p. 236).

« La colophane (d'Amérique), obtenue comme résidu de la distillation de l'essence de térébenthine, et déshydratée par fusion, est toujours limpide et amorphe. Au microscope polarisant, elle n'est pas biréfringente, nullement cristalline; elle est dénuée de pouvoir rotatoire, et, dissoute dans l'alcool (absolu), n'a pas de réaction acide. Mais si on la pulvérise et qu'on l'agite avec de l'eau chauffée à 60° ou 80° au plus, elle se transforme, au bout de quelques semaines, en une masse cristalline, comme on peut s'en assurer au moyen du microscope. Cette transformation est très lente, parce que la colophane est insoluble dans l'eau. Elle devient beaucoup plus rapide si l'on emploie un mélange d'eau et d'alcool, par exemple de l'alcool à 70°. Dans ce cas la totalité de la colophane se trouve bientôt transformée en cristaux microscopiques, doués de pouvoir rotatoire et d'une réaction acide. Ce phénomène est évidemment le résultat d'une fixation d'eau, comme le prouve l'accroissement de poids que la colophane éprouve dans ces conditions. L'acide ainsi produit est vraisemblablement l'acide abiétique de Maly, et l'on voit par là que la colophane n'est autre chose que l'anhydride de cet acide » (*loc. cit.*, pp. 236-237).

Il doit en être de même des colophanes fournies par la plupart des autres sortes de térébenthine; cependant la térébenthine de Venise et le baume du Canada paraissent faire exception.

A la méthode de préparation indiquée par Maly pour l'acide abiétique, Flückiger en substitue une autre, basée sur les observations suivantes : l'acide abiétique redevient facilement amorphe quand on chauffe longtemps sa solution alcoolique; la colophane donne facilement, avec l'alcool fort, des solutions sursaturées desquelles il est ensuite très difficile d'extraire de l'acide abiétique. Il conviendra donc de ne pas dissoudre complètement la colophane et de tenir toujours la température assez basse pour que celle-ci ne se ramollisse point. « On pulvérise grossièrement

la colophane (d'Amérique), on l'agite fréquemment avec le double de son poids d'alcool à 70°, en la maintenant plusieurs heures à 50°-60°. Si l'on a soin d'éviter que la poudre ne se coagule, elle devient bientôt semblable à du sable, et l'on peut élever alors un peu la température, car la cristallisation qui commence élève le point de fusion et diminue la solubilité. Après refroidissement, on sépare l'alcool de la poudre cristalline obtenue, car il serait trop difficile d'en extraire le peu d'acide abiétique qu'il contient. Cette bouillie cristalline, examinée au microscope, est parfaitement exempte de particules de résine amorphes. On la fait recristalliser, à l'ébullition, dans trois fois son poids d'alcool à 75°. On obtient ainsi de l'acide abiétique pur bien cristallisé, dont le poids représente 70 % de celui de la colophane employée » (*loc. cit.*, p. 239).

Les cristaux ainsi obtenus forment des feuilletés triangulaires pouvant atteindre jusqu'à 5 millimètres de long, et dont l'angle aigu est de 45°. Ils se ramollissent dès 120°, commencent à fondre vers 135°, et ne prennent complètement l'état liquide qu'à 150°.

« On peut encore obtenir du premier coup 70 % d'acide abiétique pur et blanc, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution de colophane dans sept fois son poids d'alcool à 70°. Le produit ainsi obtenu est identique à celui que fournit le mode de préparation indiqué plus haut. Au contraire, un acide de forme cristalline toute différente (l'acide pimarique peut-être) a été obtenu en faisant digérer de la même façon de la colophane avec 3 fois son poids d'un mélange de 8 parties d'acide sulfurique dilué ($d = 1,11$, et de 21 parties d'alcool ($d = 0,84$) » (*loc. cit.*, p. 240).

D'autre part, Flückiger a préparé aussi de l'acide pimarique, en partant du galipot de Bordeaux, préalablement bien desséché au bain-marie, et en lui appliquant le mode de préparation décrit plus haut pour l'acide abiétique. « Ce galipot, débarrassé de l'huile essentielle et de l'eau qu'il contient, se comporte tout autrement que la colophane (américaine). Au microscope, il paraît en majeure partie cristallisé, mais en longues tables rectangulaires, qui ne ressemblent point aux cristaux à faces courbes que donnent les térébenthines des Abiétinées de Suisse, ni aux cristaux triangulaires de l'acide abiétique » (*loc. cit.*, p. 251).

L'acide pimarique et l'acide abiétique diffèrent d'ailleurs l'un de l'autre par leur solubilité dans l'alcool à 40° : « à une température de 12°, le premier se dissout dans 9,8 fois son poids d'alcool, le second dans 6,7 fois son poids de ce dissolvant.

Ces deux acides sont donc différents, contrairement à l'opinion émise par Maly. Il n'est pas exact non plus que l'acide abiétique soit un produit commun aux colophanes des Abiétinées : « il n'a été obtenu jusqu'à présent qu'à partir de la colophane d'Amérique, et je n'ai jamais pu le retrouver dans les cristaux fournis par les Abiétinées de Suisse » (*loc. cit.*, p. 252).

Tandis que Flückiger complète ainsi l'étude de l'acide abiétique, et combat l'opinion de Maly relative à son identité avec l'acide pimarique, Duvernoy (*Ann. de Liebig*, t. CXLVIII, p. 143 ; 1868) reprend l'étude de ce dernier acide, et conclut lui aussi contre cette prétendue identité. Il le prépare à partir du galipot des Landes par la méthode de Laurent, et l'obtient sous forme de croûtes dures granuleuses, qui présentent sous le microscope une apparence rectangulaire. Ces cristaux, devenus tout à fait incolores après deux recristallisations dans l'alcool bouillant, fondent à 149°. Soumis à l'analyse, ils donnent :

	Trouvé		Calculé pour $C^{40}H^{60}O^4$	Calculé pour $C^{41}H^{64}O^5$
	1	2		
C	79,23	79,12	79,39	78,50
H	9,95	10,00	10,02	9,61
O	10,82	10,88	10,59	11,89

ce qui confirme la formule de Laurent, ou encore la formule dédoublée $C^{20}H^{30}O^2$, proposée par Laurent (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXII, p. 463 ; 1848) et adoptée par Duvernoy. L'analyse des pimarates de sodium, potassium, ammonium, argent, conduit à la même conclusion. Duvernoy a préparé aussi les pimarates de magnésium, calcium, strontium, baryum et plomb ; ce dernier, décrit par Laurent et Siewert comme amorphe, peut cristalliser dans l'éther.

La distillation de l'acide pimarique fournit une résine transparente, qui possède le même point de fusion (129°) que l'acide sylvique extrait de la colophane, et se comporte comme lui vis-à-vis de l'ammoniaque, avec laquelle elle donne une masse gélatineuse. Il est donc vraisemblable, comme l'a indiqué Laurent, que l'acide sylvique résulte d'une transformation isomérique subie par l'acide pimarique sous l'influence de la chaleur.

En réponse aux observations de Duvernoy, dont la conclusion est contraire à la sienne, Maly (*Ann. de Liebig*, t. CXLIX, p. 244 ; 1869 et t. CLXI, p. 115 ; 1872 ; — voir aussi Strecker,

Ann. de Liebig, t. CL, p. 131 ; 1869) maintient à l'acide abiétique la formule $C^{44}H^{64}O^5$, après l'avoir vérifiée par de nombreuses analyses d'abiétates d'argent, de baryum et de zinc, obtenus au moyen d'un acide purifié de diverses façons. C'est ainsi que onze échantillons d'abiétate d'argent lui ont fourni des teneurs en argent variant entre 24,23 % et 25,20 %, dont la moyenne est 24,42 % ; tandis que la formule $C^{44}H^{62}Ag^2O^5$ exige 24,37 % d'argent, et que la formule $C^{40}H^{58}Ag^2O^4$ exige 26,40 % d'argent (*loc. cit.*, p. 119). En revanche, il admet qu'il puisse exister dans la colophane d'Amérique une petite quantité d'un acide de formule $C^{40}H^{56}O^3$, et que le galipot ou la colophane des Landes puisse être formé principalement d'acide pimarique correspondant à la même formule.

IV

Contrairement à l'opinion émise dans ses premiers mémoires, Maly s'était ainsi vu contraint d'admettre l'existence, dans les résines des abiétinées, de deux acides bien distincts, l'acide abiétique dans la colophane américaine, l'acide pimarique dans la colophane française. Une série de travaux postérieurs allait bientôt confirmer cette distinction nécessaire.

Telle est en effet la conclusion du travail que Dietrich (*Thèse Berne*, 1883) consacre à l'« Etude comparée de l'acide abiétique et de l'acide pimarique ». Après avoir essayé diverses méthodes de préparation de l'acide abiétique pur à partir de la colophane américaine, méthodes toutes longues et pénibles si l'on veut débarrasser complètement cet acide des matières résineuses incristallisables qui lui sont mélangées et lui communiquent une couleur jaunâtre, il emploie le procédé suivant : « Après avoir laissé la colophane pendant 48 heures en contact avec le double de son poids d'alcool à 75 %, j'ai trituré la masse de manière à former une bouillie homogène, puis j'ai versé le tout dans un petit appareil à force centrifuge, dont les mouvements de rotation sont de 4 000 environ par minute, et dont le circuit est formé par une toile métallique à mailles très fines. Après que j'eus mis l'appareil en activité, cette bouillie s'est tassée en masse ferme et compacte contre la toile métallique ; l'eau mère alcoolique s'est séparée d'abord, ensuite est venu un liquide plus épais, sirupeux, qui n'était autre chose que de la résine amorphe. Après avoir renouvelé cette première opération j'ai obtenu une masse cristalline dont les 4/5 pouvaient être considérés comme étant de l'acide abiétique. J'ai dissous ensuite le tout à chaud dans trois fois la quantité d'alcool à 75 %, et filtré afin de séparer les matières impures qui se trouvaient dans la colophane. L'acide abiétique qui s'est déposé sous forme de cristaux déjà assez nets, a été trituré à froid avec très peu d'alcool à 95 % afin d'enlever la résine ; j'ai soumis le tout à l'action de la force centrifuge, et après avoir renouvelé ainsi cinq ou six fois environ ces diverses opérations, j'ai obtenu un acide dont la solution alcoolique était parfaitement incolore » (*loc. cit.*, p. 13).

L'analyse de cet acide, séché à 100° pendant 24 heures, et conservé ensuite pendant plusieurs jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré, a donné :

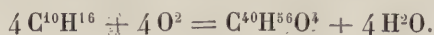
	1	2	3	4	Moyenne
C	79,51	79,70	79,01	79,07	79,32
H	9,65	9,70	9,62	9,58	9,64
O	10,84	10,60	11,37	11,35	11,04

La comparaison de ces nombres avec ceux obtenus par Trommsdorf, Liebig, Rose, etc., dans l'analyse de l'acide sylvique, préparé aussi à partir de la colophane d'Amérique par une méthode analogue, confirme les idées de Maly sur l'identité des deux acides. D'après Dietrich, « les résultats de Maly, qui donnent de 0,60 à 1 % de moins de carbone que les autres, ne proviennent que de la pureté plus ou moins grande de la substance analysée » (*loc. cit.*, p. 17).

Mais Dietrich estime que ni la formule de Trommsdorf et Laurent, ni celle de Maly, ne rendent compte des nombres qu'il a obtenus, et qu'il convient de leur substituer la formule $C^{40}H^{56}O^3$, qui en diffère par une moindre proportion d'hydrogène :

	Formule de Laurent $C^{40}H^{56}O^3$ ou $C^{20}H^{30}O^2$	Formule de Maly $C^{44}H^{64}O^5$	Formule de Dietrich $C^{40}H^{56}O^3$
C	79,39	78,50	79,93
H	10,02	9,61	9,42
O	10,59	11,89	10,65

D'après cette formule, l'acide abiétique dériverait de l'essence de térébenthine par une oxydation avec élimination d'eau :



D'autre part, Dietrich prépare l'acide pimarique, soit à partir du galipot du *Pinus maritima*, soit à partir de la colophane de Bordeaux. « La dernière tout d'abord a servi à sa préparation. Après l'avoir réduite en poudre grossière, je l'ai laissée en contact pendant quelques jours avec le double de son poids d'alcool à 70. % ; d'abord elle semblait se comporter absolument comme la colophane américaine. par son contact prolongé avec l'alcool, elle était aussi devenue cristalline ; mais les différentes cristallisations que je lui fis subir ne parvinrent nullement à me fournir un corps semblable à l'acide abiétique. Ses solutions alcooliques concentrées le laissèrent toujours déposer sous forme de mamelons cristallins, qui, par leur amas, formaient une croûte assez dure ; ses solutions étendues, précipitées par l'eau, devinrent toujours laiteuses et laissèrent déposer cet acide sous forme de petits grains grumeleux, qui n'avaient aucune analogie avec les paillettes brillantes de l'acide abiétique précipité de ses solutions étendues. Après avoir fait recristalliser l'acide pimarique une vingtaine de fois alternativement avec de l'alcool à 95 % et 75 %, et purifié complètement, j'ai obtenu une masse blanche cristalline, qui, séchée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, a donné à l'analyse » *loc. cit.*, pp. 37-38) :

	I	2
C	78,64	78,53
H	9,87	9,86
O	11,49	11,61

La préparation de l'acide pimarique à partir du galipot a été également rendue plus facile par l'emploi du même appareil à force centrifuge. « Après avoir réduit le galipot en petits morceaux et l'avoir laissé pendant trois jours en contact avec de l'alcool à 70 % afin de ramollir la résine, j'ai décanté l'alcool et versé le tout dans l'appareil déjà mis en activité. Aussitôt la résine s'est tassée contre la toile métallique, et, au bout de quelques minutes, la plus grande partie de la résine visqueuse et à moitié liquide était séparée. Après avoir renouvelé ces deux opérations six fois, j'ai obtenu l'acide pimarique en solution incolore alcoolique ; deux kilos de galipot m'ont donné 460 grammes d'acide pimarique pur, et les résultats que j'ai obtenus dans l'analyse élémentaire de ce corps sont exactement les mêmes que ceux de Laurent » (*loc. cit.*, p. 39) :

	Trouvé (Dietrich)		Trouvé (Laurent)
	1	2	
C	79,49	79,43	79,65
H	9,65	9,62	9,72
O	10,86	10,95	10,63

Il est à remarquer que les produits obtenus par ces deux modes distincts de préparation présentent des teneurs en carbone qui diffèrent de près de 1 %. Dietrich ne fournit aucune explication de cette différence, et, considérant comme plus pur l'acide extrait du galipot, dont les données analytiques sont tout à fait semblables à celles de l'acide abiétique, il conclut que l'acide pimarique correspond lui aussi à la formule $C^{40}H^{56}O^4$.

L'acide abiétique et l'acide pimarique sont donc isomères : mais ils ne sont pas identiques. En effet, d'après les observations de Dietrich, le premier fond à 165°, le second à 148° ; l'un et l'autre sont lévogyres, mais le pouvoir rotatoire de l'acideabiétique est $[\alpha]_D = -48^\circ$, celui de l'acide pimarique est $[\alpha]_D = -56^\circ$. Ils se comportent aussi d'une façon différente quand on les traite par l'ammoniaque aqueuse et chaude : l'acide abiétique se dissout et fournit « un liquide jaunâtre, qui par le refroidissement se prend en une masse gélatineuse amorphe et transparente » (*loc. cit.*, p. 33) correspondant à la formule $C^{40}H^{54}(AzH^4)^2O^4$ d'un abiétate neutre ; l'acide pimarique, au contraire donne une « solution claire, incolore, qui par le refroidissement se prend en une masse épaisse formée de fines aiguilles cristallines » (*loc. cit.*, p. 41) ; c'est le pimarate acide d'ammonium, dont l'analyse conduit à la formule $C^{40}H^{55}(AzH^4)O^4$.

Dietrich a recherché aussi si, conformément à la théorie émise par Maly, la colophane d'Amérique est formée en majeure partie d'un anhydride de l'acide abiétique. « La même colophane que celle qui avait servi à la préparation de l'acide abiétique fut dissoute dans l'éther ; la solution, filtrée, afin d'éliminer les substances ligneuses ou autres matières étrangères qui pouvaient s'y trouver mélangées, fut évaporée à siccité au bain-marie ; tout le résidu pulvérisé fut ensuite exposé pendant quelques jours à une température d'environ 55°, afin de le débarrasser des dernières traces d'éther » (*loc. cit.*, p. 22). L'analyse de la colophane ainsi purifiée a donné :

	1	2	3	4	Moyenne
C	74,45	74,65	74,48	74,96	74,83
H	8,96	8,77	8,74	8,91	8,84
O	16,59	16,58	16,78	16,13	16,53

Il résulte de ces données qu'elle contient moins de carbone que l'acide abiétique; elle ne saurait donc en être l'anhydride. La proportion beaucoup plus forte trouvée par Maly pour le carbone (80,23 %) doit, d'après Dietrich, tenir à ce fait que la colophane analysée par Maly n'était probablement pas complètement exempte d'essence de térébenthine.

Des essais analogues, effectués sur la colophane de Bordeaux ayant servi à la préparation de l'acide pimérique, ont conduit Dietrich à des nombres peu différents des précédents :

	1	2	3	Moyenne
C	73,51	73,50	73,02	73,34
H	9,31	9,05	9,20	9,18
O	17,18	17,45	17,78	17,48

et à une conclusion tout à fait semblable : la colophane de Bordeaux n'est pas l'anhydride de l'acide pimérique (*loc. cit.*, pp. 40-41).

Peu de temps après Dietrich, Liebermann (*Berichte*, t. XVII, p. 1884; 1884) reprend à son tour l'étude comparée des deux acides cristallisés que l'on peut extraire de la colophane américaine et de la colophane française. Pour le premier de ces acides, « l'acide cristallisé en grandes lamelles que l'on peut extraire de la colophane », Liebermann conserve le nom d'acide sylvique, qui lui a été donné par Unverdorben, et le considère comme identique à l'acide abiétique de Maly. « Les différences de propriétés observées entre cet acide et l'acide abiétique paraissent tenir seulement au plus ou moins grand état de pureté de la substance employée. Il n'y a en particulier que peu d'importance à attacher à la différence des points de fusion, car les acides résiniques ne donnent pas lieu à une fusion nette : il se ramollissent graduellement avant de prendre complètement l'état liquide, d'où une grande incertitude dans la détermination de leur point de fusion, qui dépend essentiellement des circonstances extérieures » (*loc. cit.*, p. 1885).

Quant à l'acide pimérique, préparé à partir du galipot, c'est, selon Liebermann, un « isomère de l'acide sylvique, dont il présente la composition, mais dont il diffère par sa solubilité, son point de fusion, son pouvoir rotatoire et sa forme cristalline » (*loc. cit.*, p. 1885).

La note de Liebermann, peu riche en faits précis, est complétée à ce point de vue par un travail postérieur de son élève S. Haller (*Berichte*, t. XVIII, p. 2165; 1885). Haller opère sur les deux acides sylvique (abiétique) et pimérique, préparés respectivement à partir de la colophane américaine et du galipot français. Il les purifie en les dissolvant dans la soude à 3 %, les reprécipitant par un acide étendu, les lavant avec soin et les faisant recristalliser plusieurs fois. L'acide pimérique est enfin dissous à chaud (sans cependant atteindre l'ébullition) dans l'alcool à 60 centésimaux; on filtre la solution obtenue et on la refroidit brusquement : l'acide se prend en une masse cristalline. L'acide sylvique est dissous dans l'alcool tiède, auquel on ajoute ensuite de l'eau jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant : il cristallise alors en tables triangulaires brillantes.

L'acide pimérique est séché à froid dans le vide, l'acide sylvique est séché à 100°. Leur analyse donne des nombres assez voisins pour qu'on puisse les considérer comme isomères :

	Acide pimérique		Acide sylvique	
	1	2	1	2
C	78,47	78,62	78,85	78,65
H	9,41	9,62	9,78	9,62
O	12,12	11,76	11,37	11,73

Même après plusieurs recristallisations, ils ne fondent pas nettement. L'acide pimérique se ramollit vers 120°, et fond à 149°; l'acide sylvique se ramollit vers 145°, et fond à 161-162°. Enfin l'acide pimérique est optiquement inactif, tandis que l'acide sylvique est lévogyre : son pouvoir rotatoire augmente en valeur absolue par l'effet des recristallisations, pour se fixer à $[\alpha]_D = -53^\circ$:

1 ^{me} Recristallisation	$[\alpha]_D =$	-44°,4 et -44°,5
2 ^{me}		-49°,8 et -50°,0
3 ^{me}		-53°,0 et -52°,6
4 ^{me}		-53°,0

Comme les auteurs précédents, Haller conclut donc que l'acide sylvique (abiétique) et l'acide pimérique sont isomères, mais non identiques.

Enfin, la même conclusion ressort implicitement d'un travail contemporain du précédent, dû à J. Ducommun (Étude sur les acides cristallisables des abiétinées, *Thèse*, Berne, 1885), dans le-

quel cet auteur s'est attaché à rechercher lequel de ces deux acides est fourni par chacune des principales espèces de pins et de sapins. Il a trouvé dans la colophane du Pin Weymouth (*Pinus Strobus*) de l'acide abiétique (environ 15 %) ; dans la poix de Bourgogne, que fournit l'épicéa commun ou sapin de Norvège (*Pinus Abies*, *Abies excelsa*), de l'acide abiétique aussi, mais en plus faible quantité (5 % environ) ; dans la colophane du sapin blanc (*Abies Pectinata*), un acide cristallisable qui n'a été obtenu qu'en trop faible quantité pour pouvoir être analysé. La colophane du Mélèze (*Larix Europaea*) ne lui a paru contenir aucun acide cristallisable. Enfin la colophane du pin sylvestre (*Pinus Sylvestris*) a donné des résultats différents suivant la région de l'arbre dont elle provient : celle des racines a donné de l'acide abiétique, celle du tronc a fourni de l'acide pimarique.

V

Comme on l'a vu plus haut, à l'époque (1872) où prennent fin les travaux de Maly relatifs à la composition de la colophane, le nombre des principes immédiats distincts que contient cette matière paraît être réduit à deux : l'acide abiétique (ancien acide sylvique), qui s'extrait de la colophane d'Amérique, et l'acide pimarique, qui est de même le principal constituant de la colophane française. Divers travaux postérieurs à ceux de Maly allaient bientôt donner un démenti à cette conception trop simple.

C'est d'abord Cailliot (*Bull. de la Soc. chimique*, t. XXI, p. 387 ; 1874), qui, frappé des divergences que présentent les propriétés physiques de l'acide pimarique dans les descriptions qu'en donnent divers auteurs (notamment en ce qui concerne le point de fusion : 125° d'après Laurent, 155° d'après Siewert, 149° d'après Duvernoy), reprend l'étude de cet acide. Il part du galipot landais, et en retire, par la méthode indiquée par Laurent, de l'acide pimarique en petits cristaux grenus, fondant à 125°, et conformes à la description de cet auteur. « Ainsi, il se dépose de sa solution alcoolique en lamelles rigides à contours curvilignes, dont la forme varie depuis une sorte d'ellipsoïde très allongé jusqu'au cercle parfait. Ces cristaux microscopiques se transforment sous l'œil de l'observateur en lamelles octogonales, depuis l'octogone très allongé jusqu'au carré portant une petite troncature à chacun de ses angles. Quelquefois, la transformation s'arrête, et certains cristaux présentent un assemblage symétrique de lignes droites et de lignes courbes, et persistent indéfiniment dans cet état » (*loc. cit.*, p. 388).

Ces cristaux sont fortement lévogyres : leur pouvoir rotatoire varie de $[\alpha]_D = -92,7$ à $[\alpha]_D = -78,6$, pour des solutions alcooliques de concentration variable entre 5 % et 25 %.

« Plusieurs cristallisations dans l'alcool ne changent ni le point de fusion ni le pouvoir rotatoire de l'acide pimarique, pourvu toutefois que la solution s'opère à température élevée (1) et que le refroidissement soit brusque. Si, au contraire, on fait bouillir l'alcool pour saturer fortement la solution, et si, ensuite, le refroidissement est très lent, on obtient une cristallisation en croûtes dures, qui ne se redissout qu'à l'aide d'une longue ébullition dans l'eau-mère ; en répétant plusieurs fois ces dissolutions et cristallisations, on observe qu'à chaque opération le point de fusion de l'acide s'élève, tandis que le pouvoir rotatoire diminue. Ce fait explique les différences de fusibilité observées par les chimistes » (*loc. cit.*, p. 388). A plus haute température (la solution alcoolique étant chauffée dans des tubes scellés pleins d'hydrogène), on peut même observer que le pouvoir rotatoire de la solution s'abaisse jusqu'à zéro, et qu'elle devient enfin dextrogyre.

Les croûtes dures ainsi obtenues par ébullition prolongée d'une solution alcoolique ne sont pas homogènes. Par l'action de l'alcool froid, Cailliot a réussi à en séparer : « 1° Une partie très peu soluble à froid dans l'alcool, et renfermant un acide dextrogyre, d'un pouvoir rotatoire de + 56°, fusible au dessus de 200°, cristallisant en lames rectangulaires (acide dextropimarique) ; 2° un acide lévogyre, d'un pouvoir rotatoire de - 66°, fusible à 145°, plus soluble dans l'alcool froid que l'acide dextropimarique, et se déposant de sa solution chaude en lamelles rigides, qui présentent une sorte de demi ellipse à base rectiligne.... ; c'est l'acide pyromarique obtenu par Laurent en distillant l'acide pimarique dans le vide » ; 3° en outre, des produits divers, intermédiaires entre les deux précédents, et notamment un acide lévogyre qui n'a point été isolé.

Cette transformation de l'acide pimarique en acides dextropimarique et pyromarique se produit également par l'action d'autres dissolvants que l'alcool : l'éther acétique, le chloroforme, la benzine, l'essence de térébenthine, et surtout le sulfure de carbone. Elle paraît se produire aussi par l'action des solutions alcalines : en effet, l'acide pimarique brut se dissout facilement dans une solution chaude de soude, et la solution obtenue donne par refroidissement : « 1° un dépôt formé d'abord de globules microscopiques, qui, peu à peu, se transforment en lamelles cristallisées excessivement ténues. Ce dépôt cristallin contient deux sels distincts : l'un est le dex-

(1) Il est vraisemblable qu'il faut lire ici : « température peu élevée ». Cailliot indique en effet, dans un autre passage de sa note, qu'il emploie comme dissolvant l'alcool à 85°, chauffé à une température qui ne doit pas dépasser 60°.

tropimarate sodique, l'autre est le sel de soude de l'acide pyromarique ; 3° une eau-mère incristallisable, dont on peut retirer un acide cristallisé faiblement lœvogyre. C'est ce dernier acide que la soude extrait des produits intermédiaires dont il a été question plus haut » (*loc. cit.*, p. 389).

Les résultats si curieux obtenus par Cailliot, tels qu'ils se trouvent indiqués dans la « Notice préliminaire sur l'acide pimrique » que nous venons d'analyser, n'ont malheureusement pas été l'objet d'un exposé plus complet et plus détaillé : c'est là probablement ce qui explique qu'il n'en ait pas été tenu compte dans certains travaux postérieurs. C'est ainsi que Bruylants (*Bull. de l'Académie de Belgique*, 2^e série, t. XLI, p. 539 et t. XLII, p. 370 ; 1876) reprend à son tour l'étude de l'acide pimrique brut extrait du galipot landais, sans chercher à séparer les isomères dont il peut être un mélange.

Il constate d'abord, par l'analyse de son sel de sodium, préalablement séché à 105°, que la formule de cet acide est bien $C^{20}H^{30}O^2$, comme l'ont indiqué Laurent, Siewert, Duvernoy :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{29}NaO^2$	Calculé pour $C^{44}H^{62}Na^{2}O^5$
Na %	7,09	6,76	6,43

Il cherche ensuite à déterminer la constitution de cet acide, par l'étude de ses produits de décomposition. La distillation sèche du pimrate de calcium fournit un liquide brunâtre, fluorescent, plus léger que l'eau, et contenant les produits suivants, qui ont été séparés par distillation dans un courant de vapeur d'eau, suivie de plusieurs distillations fractionnées :

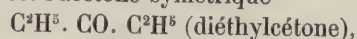
1° Première fraction, passant à la distillation vers 50°. C'est un amylène C^5H^{10} , comme il résulte des données numériques suivantes :

	Trouvé	Calculé pour C^5H^{10}
Densité de vapeur	2,45	2,42
Poids moléculaire	71	70
Proportion centésimale de brome dans le dérivé d'addition	70,19	69,59 ($C^5H^{10}Br^2$)

2° Deuxième fraction, passant entre 97° et 100°, et qui, avec la suivante, est quantitativement la plus importante : c'est un liquide d'odeur agréable, de saveur brûlante, insoluble dans l'eau, miscible en toute proportion à l'alcool et à l'éther. Sa densité à l'état liquide est 0,817 à 11°. Les données suivantes conduisent à lui attribuer la formule $C^8H^{10}O$:

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{10}O$
Analyse élémentaire C	69,59	69,76
» » H	11,99	11,73
Densité de vapeur	3,03	3,12
Poids moléculaire	88	86

Ce n'est ni une aldéhyde, car ce corps est sans action sur le bisulfite de sodium ; ni un oxyde d'amylène analogue à l'oxyde d'éthylène, car il ne donne pas de chlorhydrine par l'action de l'acide chlorhydrique ; c'est donc une acétone, et l'étude du carbure acétylénique qui résulte de sa déshydratation montre que c'est l'acétone symétrique



bouillant à 101°. Cette même aldéhyde peut être obtenue en abondance en distillant simplement le galipot avec de la chaux.

3° Troisième fraction : liquide d'odeur aromatique, passant vers 160° (155°-165°). C'est du térébène :

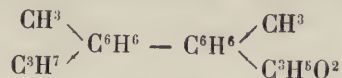
	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{16}$
Densité de vapeur	4,50 (1)	4,74
Poids moléculaire	129	136

4° Un liquide résineux, bouillant vers 300°, qui paraît être du colophène.

En outre, la distillation sèche du pimrate de calcium dégage des gaz, qui ont été reconnus être de l'amylène et du propylène.

Bruylants a étudié également l'action de la chaleur sur le pimrate de sodium, et constaté qu'elle fournit principalement du propionate de sodium.

L'ensemble de ces faits, et particulièrement la formation, comme produits principaux de la distillation sèche du pimrate de calcium, de térébène et de diéthylcétone (le produit habituel de la décomposition des propionates par la chaleur), conduit dès lors à attribuer à l'acide pimrique la formule :



Valente (*Atti della R. Accad. dei Lincei*, 4^e série, t. I, p. 13, 1884), qui, quelques années après Bruylants, étudie aussi la composition de la colophane, ne paraît pas avoir, lui non plus, tenu grand compte du travail de Cailliot, et même de la distinction, acquise depuis plus de dix ans déjà, entre l'acide pimrique extrait de la colophane française et l'acide abiétique (ou sylvi-

(1) Et non 3,55, comme l'imprime l'auteur par erreur.

que) extrait de la colophane américaine. Il affirme en effet que la colophane, sans distinction d'origine, ne contient qu'un seul acide bien caractérisé, et, préparant cet acide à partir de la colophane du commerce, « communément désignée sous le nom de colophane de Bordeaux », il lui donne le nom d'acide sylvique. A l'état brut, cet acide fond au voisinage de 160° ; purifié par dissolution dans une solution très étendue de carbonate de sodium, et reprecipité par l'acide sulfurique étendu, il possède un point de fusion moins élevé (146° - 148°). Il est dextrogyre : $[\alpha]_D = +37^{\circ},87$. L'analyse conduit à lui attribuer la formule $C^{20}H^{30}O^2$:

	Trouvé			Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	3	
C	79,69	79,47	79,22	79,39
H	10,00	9,85	10,00	10,02
O	10,31	10,68	10,78	10,59

Il est visible que le soi-disant « acide sylvique », trouvé par Valente dans la colophane de Bordeaux, n'est autre chose que l'acide pimarique, ou plutôt un mélange analogue à celui qu'a étudié Cailliot, mais dans lequel domine l'acide dextropimarique.

En présence des données contradictoires fournies par les auteurs antérieurs (Laurent, Siewert, Duvernoy, Bruylants, Dietrich, Haller) sur l'acide pimarique, et particulièrement des indications si inattendues apportées par Cailliot sur le dédoublement possible de cet acide, Vesterberg (*Berichte*, t. XVIII, p. 3331, 1885; t. XIX, p. 2167, 1886; t. XX, p. 3248, 1887) en reprend l'étude, en cherchant à trouver, dans la voie ouverte par Cailliot, l'application de ces discordances. Il prend comme point de départ du galipot provenant des forêts landaises. « Ce galipot est concassé et traité par la moitié de son poids d'alcool froid à 70° centésimaux; on agite avec soin, puis on laisse digérer le mélange pendant quelques jours; enfin, le magma obtenu est pressé fortement entre des doubles de toile. On le concasse de nouveau, et l'on renouvelle ce traitement plusieurs fois; on termine par un traitement semblable par de l'alcool à 80° centésimaux, de manière à éliminer toutes les résines amorphes et visqueuses contenues dans le galipot. La masse, parfaitement blanche, ainsi obtenue, est pulvérisée et dissoute aussi vite que possible dans l'alcool à 85° centésimaux chauffé à 60° tout au plus; la solution obtenue, filtrée et refroidie, abandonne une bouillie cristalline d'un blanc de neige, ayant bien l'aspect indiquée par Cailliot » (*loc. cit.*, p. 3331-3332).

La substance obtenue (acide pimarique brut) fond vers 130° - 140° . Après une recristallisation effectuée au-dessous de 60° , sa solution alcoolique à 100 grammes par litre possède un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -58^{\circ},6$.

Les solutions de soude à 3 % la dissolvent mal à froid, mieux à chaud; par refroidissement, il se dépose des globules microscopiques qui se transforment bientôt en lamelles très ténues, tandis qu'il reste dans la solution un sel de sodium très soluble, non cristallisable. Ces lamelles, qui doivent être d'après Cailliot un mélange de dextropimarate et de pyromarate de sodium, donnent après quelques recristallisations un sel en grosses lamelles brillantes, peu solubles à froid, très solubles dans l'eau chaude. C'est un mélange de sels de sodium de l'acide dextropimarique et de l'un de ses isomères. On le décompose par l'acide chlorhydrique étendu, et on fait cristalliser l'acide libre dans l'alcool, ou mieux dans l'acide acétique cristallisable, jusqu'à ce que le point de fusion se soit élevé à 210° - 211° . Le rendement est de 1 % à 2 % du poids de la résine employée.

L'acide ainsi obtenu forme des lamelles ou des tables orthorhombiques insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool ou l'acide acétique chauds, peu solubles dans l'éther de pétrole chaud; ils sont solubles dans l'éther, et, propriété caractéristique, cette solution laisse déposer de fines aiguilles, quand on l'agite avec une goutte d'ammoniaque. Sa solution saturée à 15° dans l'alcool à 98° centésimaux contient 3,8 % d'acide; elle est dextrogyre, et la rotation observée permet de calculer, pour le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide, la valeur $[\alpha]_D = +72^{\circ},5$.

Vesterberg nomme dès lors cet acide, à l'exemple de Cailliot, acide dextropimarique. L'analyse le conduit à lui attribuer la formule $C^{20}H^{30}O^2$ déjà indiquée par Laurent pour l'acide brut :

	Trouvé		Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	
C	79,28	79,29	79,39
H	9,96	10,64	10,02
O	10,76	10,07	10,59

Cette conclusion se trouve confirmée par l'étude des sels de l'acide dextropimarique :

Sel de potassium, en fines aiguilles incolores : $C^{20}H^{29}O^2K$, Aq.

Sel de sodium, cristallisant en lamelles dans la soude étendue, en aiguilles dans l'alcool à 80° : $C^{20}H^{29}O^2Na$, 5H²O.

Sel d'ammonium, en fines aiguilles, très instable.

Sel d'argent, en petits prismes : $C^{20}H^{29}O^2Ag$.

Sel de baryum, en fines aiguilles : $(C^{20}H^{29}O^2)^2Ba$, 9H²O.

Sel de calcium, semblable : $(C^{20}H^{29}O^2)^2Ca$, H²O.

Sel de plomb, en petites aiguilles : $(C^{20}H^{29}O^2)^2Pb$.

Sel de cuivre, amorphe, en flocons vert bleuâtre, non analysé.

Vesterberg a préparé également :

Un dextropimarate d'éthyle, cristallisable dans l'alcool dilué en prismes, atteignant jusqu'à 2 centimètres de long, fondant à 52° : $C^{20}H^{29}O^2C^2H^5$.

Un éther méthylique analogue, fondant à 69° : $C^{20}H^{29}O^2CH^3$.

Un chlorure de dextropimariyle, fondant à 65° : $C^{20}H^{29}OCl$.

L'acide dextropimarique distille dans le vide sans décomposition notable ; en particulier, cette opération ne le transforme pas en acide sylvique, ainsi que Laurent et Duvernoy l'avaient annoncé.

Dans la liqueur-mère, au sein de laquelle a cristallisé l'acide dextropimarique brut, Vesterberg trouve de même un autre acide, insoluble dans l'eau, plus soluble que l'acide dextropimarique dans la plupart des dissolvants usuels ; une solution saturée à 15° dans l'alcool à 98° centésimaux contient 9,28 % de cet acide. Il reste inaltéré à 100°, comme l'acide dextropimarique. Il est lévogyre, et son pouvoir rotatoire, mesuré au moyen d'une solution alcoolique contenant 31,74 gr. d'acide par litre, atteint la valeur $[\alpha]_D = -272^\circ$. Vesterberg lui donne par suite le nom d'acide lévopimarique.

Il forme de longs prismes rhombiques fondant à 140°-150°, et cristallise très facilement de ses solutions alcooliques.

Sa composition est la même que celle de l'acide dextropimarique :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{29}O^2$
C	79,29	79,39
H	10,16	10,02
O	10,55	10,59

Il a été préparé des lévopimarates de sodium, d'ammonium et de plomb. Ces sels sont analogues aux dextropimarates correspondants. Cependant, le sel d'ammonium est beaucoup plus soluble dans l'ammoniaque étendue.

Si l'on compare ces données avec celles que Cailliot a fournies sur son acide pyromarique, il paraîtra vraisemblable que cet acide est un mélange des deux acides isomères qui viennent d'être décrits.

Enfin, Vesterberg a retiré un troisième acide du sel de sodium très soluble qui a été signalé plus haut. Cet acide, qui n'a pas été obtenu à un état suffisant de pureté pour posséder un point de fusion constant, paraît correspondre à l'acide « faiblement lévogyre » entrevu par Cailliot. Il ne donne que des sels amorphes. En particulier, il donne avec l'ammoniaque, comme l'acide sylvique, une masse gélatineuse ; mais son sel de plomb est amorphe, tandis que l'acide sylvique donne un sel de plomb cristallisé en aiguilles. Il est donc différent de l'acide sylvique ; il se pourrait au contraire qu'il fût identique à l'acide « pimarique » étudié par Haller.

En résumé, le galipot fournit trois acides différents, et Vesterberg considère comme vraisemblable qu'ils préexistent dans la résine, et que tous les acides jusque-là décrits sous le nom d'acide « pimarique » ne sont que des mélanges de ces trois acides.

Rimbach (*Berichte der deut. Pharm. Ges.*, t. VI, p. 61, 1896) complète l'étude des propriétés de l'acide dextropimarique. Il vérifie que l'échantillon sur lequel il opère possède bien le point de fusion (210°-211°) et la forme cristalline indiqués par Vesterberg ; il en vérifie la formule par l'analyse de son sel de sodium (préalablement desséché : trouvé Na % : 7,05, 7,07, calculé pour $C^{20}H^{29}O^2Na$, 7,10) et par la mesure de son poids moléculaire (par ébullioscopie dans l'éther : trouvé 290, 308, 297, calculé 302). Il en détermine enfin le pouvoir rotatoire, en employant le chloroforme comme dissolvant, l'alcool ne fournissant pas de solutions suffisamment concentrées. Les pouvoirs rotatoires spécifiques observés à une température de 20°, pour diverses radiations, sont les suivants :

	Rouge	Jaune (raie D)	Vert	Bleu clair	Bleu foncé
λ ==	665,9	589,2	533,0	488,5	448,2
$[\alpha]$ ==	+ 54,11	+ 73,36	+ 95,56	+ 121,65	+ 151,43

Toutes ces données se rapportent à un acide qui ne saurait différer de l'acide dextropimarique de Vesterberg. Mais, chose inattendue, c'est un échantillon de colophane de provenance américaine qui a servi de point de départ pour sa préparation. Si l'origine de cet échantillon est bien authentique, il faut en conclure que parmi les trois ou quatre espèces de pins qui sont exploitées aux Etats-Unis, il en est une au moins qui fournit une colophane analogue par sa composition à la colophane landaise.

VI

Tandis que Cailliot, Bruylants, Valente, Vesterberg, Rimhach, étudient tout particulièrement l'acide pimarique et la colophane de Bordeaux de laquelle il s'extraît, d'autres auteurs font subir un examen analogue à la colophane d'Amérique et à l'acide abiétique (ou sylvique) qui, depuis les travaux de Maly, paraît en être l'élément essentiel.

Ciamician (*Berichte*, t. XI, p. 269; 1878) soumet l'acide abiétique à la distillation sèche, dans un courant d'hydrogène, avec dix fois son poids de poudre de zinc. Il obtient du toluène, de la métaéthylméthylbenzine, de la naphthaline, de la méthyl-naphthaline et du méthylantracène.

La distillation de la colophane brute (d'Amérique) dans de semblables conditions fournit les mêmes produits, mais avec une proportion moindre de toluène.

Emmerling (*Berichte*, t. XII, p. 1441; 1879) prépare l'acide abiétique à partir de la colophane d'Amérique en la faisant digérer pendant deux jours avec de l'alcool à 70°, lavant le résidu deux ou trois fois avec de l'alcool faible, et le faisant ensuite cristalliser par dissolution dans la plus petite quantité possible d'acide acétique concentré et chaud : il se dépose alors sous forme de croutes dures. Redissous dans l'alcool chaud, puis additionné d'un peu d'eau, il se prend, au bout de quelques instants d'agitation, en une masse de petites houppes cristallines, fondant à 139°. On peut l'obtenir en beaux cristaux par l'évaporation lente de sa solution alcoolique : il affecte alors l'aspect de triangles équilatéraux.

Le même auteur a préparé aussi l'acide abiétique en traitant par l'ammoniaque en excès la bouillie cristalline obtenue après les lavages par l'alcool à 70° ; après une longue digestion à une douce chaleur, on étend de beaucoup d'eau chaude, on presse entre des doubles de toile la masse gélatineuse obtenue, et on la traite par l'acide chlorhydrique. L'acide abiétique se sépare en une masse floconneuse qui, lavée et séchée, le fournit sous forme d'une poudre blanche.

Enfin Emmerling a employé aussi la méthode de Flückiger, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique de colophane.

L'analyse des produits fournis par ces trois modes de préparation a donné :

	Trouvé			Calculé pour $C^{14}H^{10}O^5$
	1	2	3	
C	78,74	78,62	78,42	78,50
H	9,68	9,59	9,64	9,61
O	11,58	11,79	11,94	11,89

ce qui permet d'affirmer leur identité, tout en confirmant la formule de Maly.

Dans le but de savoir si une partie de l'oxygène de cet acide y est contenue à l'état d'hydroxyle, Emmerling a cherché à en préparer un dérivé acétylé, par l'action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique en tube scellé. Après plusieurs heures de chauffage à 160°, il a obtenu des produits huileux qu'il lui a été impossible de purifier, et par suite qu'il n'a pas analysés. Il s'est borné à constater que ces produits bien lavés, fournissaient des acétates par l'action des alcalis bouillants.

Par l'acide iodhydrique à 145° en tube scellé, Emmerling a transformé l'acide abiétique en une résine brune et cassante, ressemblant tout à fait à la colophane. L'acide chlorhydrique donne le même résultat. Emmerling en conclut que ces acides ont joué là un rôle déshydratant, et que, comme le pense Maly, la colophane d'Amérique est l'anhydride de l'acide abiétique. Mais cette conclusion, qui n'est pas étayée par des analyses, paraît de peu de valeur auprès de la démonstration contraire donnée par Dietrich et exposée plus haut.

Au cours d'études sur l'huile de résine et sa neutralisation industrielle, Kelbe (*Berichte*, t. XIII, p. 888; 1880) observe que, si l'on traite par une lessive de soude l'huile brute résultant de la distillation sèche de la colophane (américaine), 25 % de cette huile entrent en dissolution dans la lessive ; celle-ci, additionnée ensuite de sel marin, fournit un savon de résine, mou et visqueux, de couleur brune. Ce savon est recueilli et séché à 70° ou 80° (une température plus élevée lui donnerait une couleur encore plus foncée) ; des lavages à l'éther le décolorent à peu près com-

plètement. On le redissout enfin dans l'alcool : la solution jaune clair obtenue, concentrée par évaporation, se prend par refroidissement en une masse de toutes petites aiguilles cristallines incolores.

Les cristaux ainsi obtenus, plusieurs fois recristallisés dans l'alcool, donnent à l'analyse 6,79 % de sodium. Ils fournissent avec l'eau une solution limpide et incolore.

L'acide correspondant à ce sel de sodium s'en extrait par l'action de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un précipité blanc floconneux, qui, chauffé au sein de son eau-mère, fond en une masse d'un blanc jaunâtre, qui se solidifie et devient cassante par refroidissement. La résine ainsi obtenue est soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, l'acide acétique ; elle se sépare à l'état cristallisé de ses solutions dans ces dissolvants. Sa solution acétique donne des cristaux particulièrement beaux, longs de plusieurs centimètres.

A l'analyse, ces cristaux ont donné :

	Trouvé	Calculé pour $C^{44}H^{64}O^5$
C	78,64	78,50
H	10,00	9,61
O	11,36	11,89

Il résulte de ces données que cet acide n'est autre que l'acide abiétique.

Ses cristaux appartiennent au système triclinique ; ils fondent à 165° en donnant une résine incolore transparente, qui ne reprend pas l'état cristallin, même après plusieurs mois de repos.

Chauffé longtemps à 120° dans l'air, l'acide abiétique jaunit et paraît perdre de l'eau : l'analyse d'un produit maintenu pendant 24 heures à cette température a donné en effet :

	1	2
C	79,26	79,46
H	9,39	9,60
O	11,35	10,94

Au contraire, il reste inaltéré lorsqu'on le sèche à froid en présence d'acide sulfurique concentré.

Bischoff et Nastvogel (*Berichte*, t. XXIII, p. 1919 ; 1890) étudient les produits de la distillation de la colophane dans le vide, dans le but d'en déduire des renseignements sur la composition de la colophane elle-même.

Ils constatent d'abord, dans des expériences préliminaires, que la colophane (américaine, selon toute vraisemblance), soumise à la distillation sèche, se décompose suivant une réaction d'autant plus compliquée que l'on opère sous une pression plus forte : les mélanges très complexes obtenus par distillation sous la pression ordinaire résultent vraisemblablement de la décomposition des produits beaucoup moins nombreux que l'on obtiendrait en opérant dans le vide.

Partant de ce principe, qui se trouve établi par la comparaison des produits obtenus en distillant la colophane, tantôt dans l'air, tantôt sous une pression de 110 millimètres de mercure, Bischoff et Nastvogel opèrent sa distillation sous une pression aussi réduite que possible, de manière à simplifier autant que possible la réaction. Ils opèrent sous une pression de 30 millimètres de mercure seulement, et obtiennent ainsi :

Eau	11,4 %
Huile	75,2 »
Résidu de la distillation	6,9 »
Gaz et pertes	6,6 »

En ce qui concerne l'eau ainsi obtenue, il importe de remarquer que la colophane employée, préalablement pulvérisée, avait passé trois semaines dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, sans rien perdre de son poids. Elle n'était donc point humide, et l'eau qu'elle fournit par distillation est bien un produit de sa décomposition.

Quant à l'huile, une série de fractionnements a permis de reconnaître qu'elle est composée principalement des deux corps suivants :

1° Un liquide passant à la distillation entre 248° et 250° (sous une pression de 30 millimètres de mercure), se solidifiant bientôt en une masse incolore formée de petits cristaux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son analyse a donné :

	Trouvé			Calculé pour $C^{40}H^{58}O^3$
	1	2	3	
C	81,6	82,0	82,2	82,0
H	9,6	9,6	9,4	9,9
O	8,8	8,4	8,4	8,1

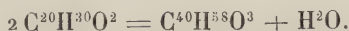
Elle est dextrogyre et donne :

$$[\alpha]_D = + 63^\circ$$

Elle est soluble à chaud dans les alcalis ; on agite la solution obtenue avec de l'éther, on fractionne, on précipite par l'acide acétique étendu. On obtient ainsi un produit incolore fondant entre $60^\circ,5$ et $62^\circ,5$, donnant à l'analyse :

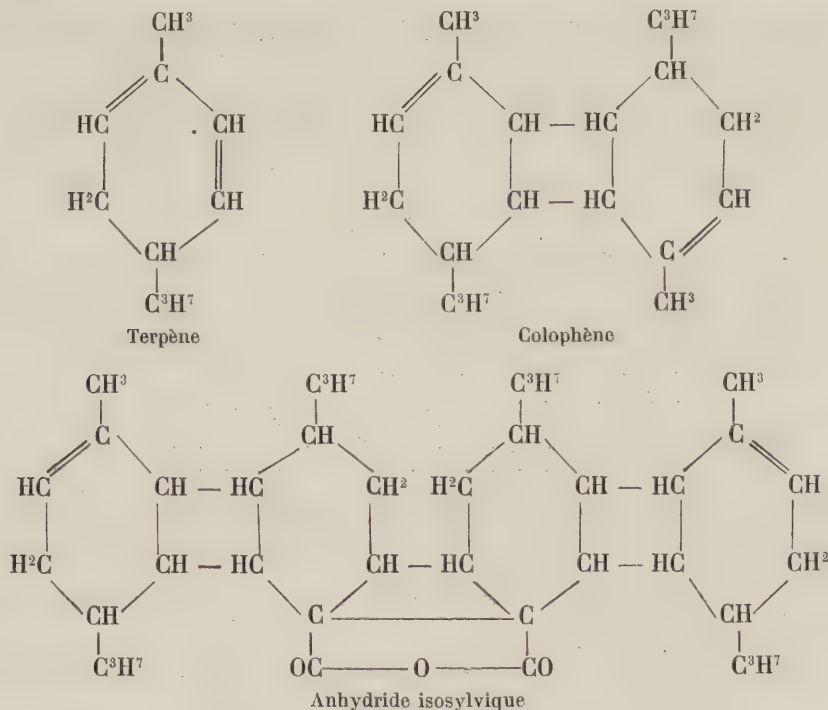
	Trouvé			Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	3	
C	78,7	78,9	78,9	79,39
H	9,8	9,5	9,5	10,02
O	11,5	11,6	11,6	10,59

De ces nombres, qui se rapprochent cependant beaucoup de ceux d'Emmerling, Bischoff et Nastvogel déduisent la formule $C^{20}H^{30}O^2$, et ils attribuent aux deux corps ainsi trouvés les noms d'acide isosylvique pour le second, qui semble isomère de l'acide abiétique (ou sylvique), mais en diffère par son point de fusion, et d'anhydrique isosylvique pour le premier, qui paraît s'en déduire par déshydratation :



2° Avec l'anhydrique isosylvique, l'autre produit principal du fractionnement de l'huile est une matière passant entre 216° et 219° (sous une pression de 30 millimètres de mercure), dont la composition correspond à la formule d'un terpène, et qui, vu son point d'ébullition, paraît identique au colophène $C^{20}H^{32}$.

L'anhydrique isosylvique et le colophène sont ainsi, d'après Bischoff et Nastvogel, les deux produits fondamentaux de la distillation de la colophane dans le vide, et leur constitution paraît devoir être représentée par les formules suivantes, dérivées l'une et l'autre de la formule des terpènes de Kékulé :



En présence des discordances que présentent les travaux antérieurs au sujet de la formule à attribuer à l'acide abiétique, Mach (*Monatshefte f. Chemie*, t. XIV, p. 186, 1893. et t. XV, p. 627, 1894) cherche à élucider définitivement cette question. Il prépare l'acide abiétique par la méthode de Maly : épuisement de la colophane américaine par l'alcool à 70° ; dissolution du résidu dans l'alcool à 90° chaud, et cristallisation de la solution obtenue. Plusieurs recristallisations

successives dans l'alcool méthylique (une trentaine) donnent finalement un produit parfaitement incolore, cristallisé dans le système triclinique, fondant à 153°-154°, après avoir commencé à suinter à 148°.

La méthode de Flückiger (précipitation par le gaz chlorhydrique de la solution alcoolique de colophane) donne également, après plusieurs recristallisations, un produit très pur, identique au précédent.

Au contraire, la méthode de Maly, suivie de trois recristallisations seulement, donne un acide fondant à 139°-140° seulement et contenant une proportion de carbone (78,22 %) plus faible que les autres échantillons : par là s'expliquent les résultats obtenus par plusieurs des auteurs antérieurs, qui ont analysé de l'acide abiétique insuffisamment purifié, et lui ont trouvé une proportion trop faible de carbone.

Les analyses très nombreuses faibles par Mach sur les produits des diverses préparations (celles qui ont donné un acide impur, ne fondant pas à 153°-154°, étant naturellement exclues) ont donné des résultats conduisant à la formule nouvelle $C^{19}H^{28}O^2$:

	Trouvé	Moyenne	Calculé pour $C^{19}H^{28}O^2$
C.	78,62 à 78,94	78,87	79,09
H	9,74 à 9,92	9,84	9,81
O		11,29	11,10

et par ébullioscopie dans l'acide acétique (constante 25,3).

Poids moléculaire.	269 à 344	301	288
--------------------	-----------	-----	-----

Ces résultats doivent, en effet, faire rejeter la formule de Maly $C^{14}H^{64}O^3$, à laquelle correspond un poids moléculaire beaucoup trop fort, et celle de Trommsdorf, Laurent, Siewert, etc., $C^{20}H^{30}O^2$, qui exige une proportion plus forte de carbone (79,39 %).

L'acide abiétique parfaitement pur est fortement loevogyre : après trois cristallisations dans l'alcool, Mach a trouvé :

$$[\alpha]_D = -66^{\circ},66,$$

tandis que Haller ne trouve que -53° , et Dietrich -48° .

En saturant par des carbonates une solution alcoolique bouillante d'acide abiétique, Mach a préparé divers sels de cet acide :

Un sel acide de potassium $C^{19}H^{27}KO^2$, $3C^{19}H^{28}O^2$, en aiguilles soyeuses fondant à 183° ;

Un sel neutre de potassium $C^{19}H^{27}KO^3$, cristallisant bien dans l'alcool, soluble dans l'eau chaude, mais ne pouvant y cristalliser ;

Un sel acide d'ammonium $C^{19}H^{27}AmO^2$, $C^{19}H^{28}O^2$, en prismes incolores ;

Enfin un sel neutre de baryum ($C^{19}H^{27}O^2$)Ba, poudre blanche amorphe qui jaunit rapidement à l'air, et se déduit du sel neutre de potassium par voie de double décomposition.

La composition de ces sels, qui concorde beaucoup mieux avec la formule de Mach qu'avec celle de Trommsdorf, vient à l'appui de la conclusion signalée plus haut.

Il résulte donc du travail de Mach, comparé à celui de Vesterberg, que l'acide abiétique et l'acide pimérique ne sont ni identiques, ni isomères.

Mach a du reste cherché à confirmer cette conclusion en étudiant comparativement ces deux acides ; mais, chose surprenante, les échantillons de galipot ou de colophane française qu'il s'est procurés ne lui ont point fourni d'acide pimérique : il n'en a extrait que des produits incristallisables et de l'acide abiétique.

Par exemple, un échantillon de colophane préparée à partir du galipot, et fournie par la maison Schimmel et Co, lui a fourni, par l'action du gaz chlorhydrique en solution alcoolique, presque exclusivement de l'acide abiétique, avec d'excellents rendements (98 % d'acide brut, 34 % d'acide pur analysable). Cet acide, après treize recristallisations, lui a donné les nombres suivants :

Analyse : C.	78,99 %
H.	9,83 »
O.	11,18 »
Point de fusion	153°-154°
Pouvoir rotatoire.	-69°,96

ce qui concorde pleinement avec les nombres cités plus haut comme fournis par l'acide abiétique pur (1).

Mach a, d'autre part, étudié un échantillon d'acide dextropimérique mis à sa disposition par Vesterberg : il lui a trouvé, comme Vesterberg, un point de fusion de 212°, et l'analyse de cette substance lui a donné :

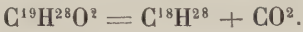
	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
C.	79,33	79,39
H	10,00	10,02
O.	10,67	10,59

(1) Il n'est donc point douteux que cet échantillon ne contint presque exclusivement de l'acide abiétique ; mais est-il bien certain qu'il fût d'origine landaise ?

ce qui confirme la formule de Vesterberg et ne permet aucunement de confondre les acides abiétique et pimarique. Le tableau suivant, dressé par Mach (*loc. cit.*, p. 642), met en évidence cette distinction :

	Acide abiétique	Acide dextropimarique		Acide levopimarique
Analyse. — Trouvé :	(Mach, moyenne)	Vesterberg Mach		Vesterberg
C	78,87	79,28	79,29	79,29
H	9,84	9,96	10,64	10,16
O	11,29	10,76	10,07	10,55
Analyse. — Calculé pour	C ¹⁹ H ²⁸ O ²	C ²⁰ H ³⁰ O ²		
C	79,09	79,39		
H	9,81	10,02		
O	11,10	10,59		
Point de fusion	153°-154°	210°-211°		140°-150°
Pouvoir rotatoire . . .	— 69°,96	+ 72°,5		— 272°
Sels	Donne facilement des sels acides, difficilement des sels neutres.	Donne facilement des sels neutres, ne donne pas de sels acides.		
Système cristallin a : b : c ::	Triclinique 1,1866 : 1 : 0,9899	Orthorhombique 0,81042 : 1 : 0,61407		Orthorhombique 0,71627 : 1 : 1,89533

Ajoutons que les résultats de Mach, en ce qui concerne la formule à attribuer à l'acide abiétique, viennent de trouver une confirmation récente dans un travail de Kroemer et Spilker (*Be-richte*, t. XXXII, p. 3614, 1900). Ces savants ont préparé, par distillation sèche de la colophane américaine, un carbure qui, si la formule de Mach est exacte, doit résulter de la réaction



La formule de Trommsdorf donnerait
$$C^{20}H^{30}O^2 = C^{19}H^{30} + CO^2,$$

celle de Maly
$$C^{44}H^{64}O^5 = C^{42}H^{62} + 2 CO^2 + H^2O,$$

et celle de Dietrich
$$C^{40}H^{56}O^4 = C^{38}H^{56} + 2 CO^2$$

ou
$$= 2 C^{19}H^{28} + 2 CO^2.$$

L'analyse du carbure peut difficilement permettre de choisir entre ces diverses formules :

	Trouvé Kroemer et Spilker	Calculé			
		Mach C ¹⁸ H ²⁸	Trommsdorf C ¹⁹ H ³⁰	Maly C ⁴² H ⁶²	Dietrich C ³⁸ H ⁵⁶ ou C ¹⁹ H ²⁸
C	88,93	88,52	88,37	89,05	89,06
H	10,77	11,48	11,63	10,95	10,94

La détermination de son poids moléculaire permet, au contraire, de trancher la question. Par cryoscopie dans le benzène, Kroemer et Spilker ont trouvé :

	1	2	Moyenne
	242,2	240,5	241,3
tandis que les poids moléculaires théoriques sont :			
Formule de Mach			244,3
» de Trommsdorf			258,3
» de Maly			566,6
» de Dietrich			512,6 = 2 × 256,3
Ce résultat confirme donc la formule de Mach.			(A suivre)

EXPLOSIFS

Recherches sur la nitrocellulose (1).

Par M. G. Lunge.

(The Journal of the American Chemical Society, vol. XXIII, n° 8).

INTRODUCTION

Les recherches dont je vais donner l'exposé ont été poursuivies au cours des années 1897 à 1900, les premières en collaboration avec le Dr Weintraub, les dernières en collaboration avec le Dr Bebie. Dans l'exposé que je vais donner de ces recherches, je négligerai l'ordre chronologique et je grouperai les résultats dans leur ordre logique, les dernières recherches n'étant parfois que des vérifications de celles effectuées antérieurement, mais parfois aussi des contre-épreuves ayant eu pour résultat de modifier les conclusions premières. Le présent mémoire constitue donc un exposé beaucoup plus net que les publications isolées qui ont paru en Allemagne aux différentes phases de nos travaux. Il contient, en outre, quelques faits nouveaux observés ou recueillis postérieurement aux publications dont je viens de parler.

L'objet de ces travaux était d'étudier les conditions suivant lesquelles on peut préparer avec certitude des nitrocelluloses de composition et de propriétés déterminées, et d'établir, avec plus d'exactitude que nos prédécesseurs, la composition et les propriétés des produits obtenus dans des conditions variables. On sait, en effet, qu'il existe des divergences considérables entre les données fournies jusqu'ici par les différents auteurs sur les produits de nitration du coton.

J'ai tenté enfin de pousser la technologie des nitrocelluloses un peu au delà du point où l'avaient laissée les recherches classiques de Sir Frederick Abel. Ce but ne me paraît pas avoir été réalisé par ses successeurs, car, si leurs travaux présentent en général un réel mérite, il faut reconnaître que les conclusions formulées sont en désaccord sur les questions principales, et qu'en somme les points capitaux du sujet n'ont pas encore été élucidés.

J'ai à peine besoin d'ajouter que le présent travail ne saurait égaler en importance l'œuvre d'Abel, qui est unique en son genre. Mes recherches et celles de mes collaborateurs sont restées dans le domaine du laboratoire, alors qu'Abel a pu vérifier les résultats de ses travaux sur une grande échelle et fonder, sur ces résultats, l'industrie moderne du coton-poudre. Je sais également que les expériences que nous avons conduites dans mon laboratoire de Zurich peuvent fort bien avoir été faites indépendamment en secret dans tel ou tel laboratoire de poudrerie, et que les résultats en soient déjà appliqués dans la pratique. Mais, de ce travail secret — si toutefois il existe — je ne sais absolument rien, et, en tout cas, le monde industriel ne semble pas en avoir profité plus que la science elle-même. Si je fais cette remarque, c'est en vue de réclamations, toujours possibles, de la part d'auteurs qui pourraient affirmer connaître déjà les conclusions que je formulerai au cours de ce mémoire. Je ne saurais prendre en considération aucune information *privée*, et me borne à ne tenir compte que des recherches antérieures aux miennes et dûment publiées.

I. — REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES MÉTHODES EMPLOYÉES POUR NITRER LA CELLULOSE

La matière première employée dans toutes nos expériences (sauf celles décrites dans la Section III, 1) était du coton chirurgical chimiquement pur. Pour en éliminer les dernières traces de matières grasses, on l'a fait bouillir quelque temps avec une solution faible de carbonate de sodium, puis on l'a lavé à fond à l'eau distillée et enfin on l'a épuisé par l'alcool et l'éther. La teneur moyenne en cendres de tous les échantillons était 0,06 %. Immédiatement avant la nitration, le coton était séché à 100° jusqu'à poids constant, puis abandonné au refroidissement dans un exsiccateur et introduit enfin directement dans l'appareil de nitration.

Les mélanges acides ont été préparés au moyen de quantités pesées d'acide sulfurique chimiquement pur (densité 1,84) et d'acide nitrique fumant (densité 1,52). L'acide sulfurique employé dans la première série de recherches contenait 95,62 % de H_2SO_4 ; l'acide nitrique contenait 93,76 % de AzO^3H et 1 à 2 % d'oxydes inférieurs qui étaient éliminés par la méthode ordinaire. Dans la seconde série de recherches, où l'on attachait une importance toute spéciale à la proportion exacte d'eau, le mélange a toujours été analysé après sa préparation, et nous mentionnerons sa composition exacte dans chaque cas particulier.

Pour nitrer le coton, nous nous sommes servis de l'appareil représenté par la figure 1. Il se compose d'un vase en verre épais A, fermé au moyen d'un bouchon à émeri B, muni en son centre d'un

(1) Nous avons déjà publié (*Monit. Scient.*, nov. 1899, p. 808) une première série de recherches entreprises par G. Lunge en collaboration avec Weintraub. Dans le présent mémoire, G. Lunge résume ces premiers travaux et les complète par l'exposé de nouvelles recherches faites en collaboration avec Bebie. Le mémoire Lunge-Bebie a fait l'objet d'une publication séparée dans *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, nos 20, 21, 22, et 23. Mais il se retrouve intégralement dans le travail dont nous donnons ici la traduction.

entonnoir à décantation C, et d'un tube B courbé à angle droit et possédant lui-même à son extrémité un robinet en verre. Ces deux tubes sont scellés dans le bouchon B. Enfin le bouchon porte un orifice par lequel pénètre un thermomètre E, l'obturation parfaite étant réalisée au moyen d'un mastic composé d'amiante et de silicate de soude.

La cellulose était placée dans le flacon; on fixait immédiatement le bouchon et on introduisait le mélange acide dans l'entonnoir à décantation. Le tube latéral était alors relié à une bonne pompe Bunsen, de manière à aspirer la presque totalité de l'air contenu dans le flacon. Ce résultat étant atteint, on faisait couler goutte à goutte le mélange acide sur l'échantillon de coton, après avoir, au préalable, fermé la communication avec la pompe à air.

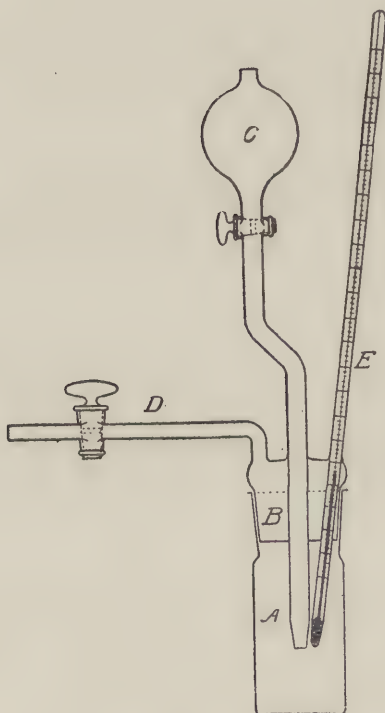


Fig. 1.

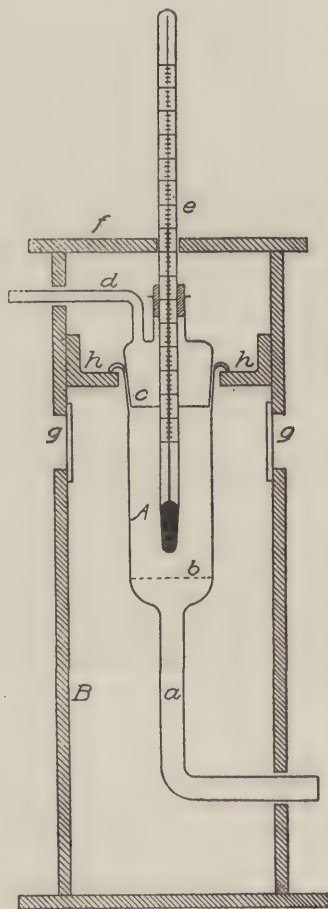


Fig. 2.

Pour nitrer aux températures supérieures à la température ordinaire, le mélange acide était chauffé un peu au-dessus de la température désirée, puis placé dans l'entonnoir, et, après refroidissement jusqu'au point voulu, introduit goutte à goutte dans le flacon, qui était lui-même placé dans un bain-marie. Dans certains cas où l'opération devait durer longtemps et se prolonger pendant la nuit, c'est-à-dire dans tous les cas où l'observation de la température était impossible, l'appareil que je viens de décrire était remplacé par un flacon ordinaire à large goulot, bouché à l'émeri.

Lorsque l'acide avait agi, pendant un temps suffisant, on le séparait de la nitrocellulose d'abord par décantation, puis par l'action de la pompe à vide en se servant d'un entonnoir en porcelaine muni d'un tamis également en porcelaine. La masse était ensuite placée dans une grande quantité d'eau froide et agitée aussitôt rapidement pour éviter toute élévation notable de température. Le lavage était fait d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude, et, avant de renouveler l'eau, la nitrocellulose était chaque fois débarrassée de l'excès de liquide au moyen de la pompe à vide.

Le lavage exige plus ou moins de temps suivant la structure physique des diverses nitrocelluloses; il dure généralement 2 ou 3 jours. Je décrirai plus loin les procédés de lavage que nous avons employés dans certains cas spéciaux.

Le mode opératoire ci-dessus n'est évidemment applicable que dans le cas où la nitrocellulose conserve une structure physique analogue à celle de la fibre de coton elle-même. Lorsqu'on fait usage d'acides sulfuriques très concentrés, cette structure est détruite et le produit que l'on obtient est formé des fibres courtes, qui restent en suspension dans le liquide. En pareil cas, après que la nitration était

achevée, le tout était versé dans un excès d'eau glacée, puis filtré sur un entonnoir en porcelaine, dont le filtre, également en porcelaine, était recouvert d'une toile ou d'une feuille de papier à filtre. La nitrocellulose était ensuite lavée par décantation dans une grande fiole d'Erlenmeyer.

Après lavage, la nitrocellulose était séchée soit dans un exsiccateur à vide, à l'abri de la lumière, soit dans un appareil spécial, représenté par la figure 2. Dans ce dernier cas, la dessiccation était réalisée au moyen d'un courant d'air sec, chauffé à 40° pour les expériences de la première série et à 30-32° pour les expériences de la deuxième série, cette dernière température ayant été déterminée comme parfaitement suffisante.

L'appareil de dessiccation se compose d'un cylindre en verre A, étiré à la base en un tube, *a*, qui est recourbé à angle droit. Juste au-dessus de l'étranglement se trouve une plaque perforée en porcelaine, *b*, sur laquelle on place la nitrocellulose. Le cylindre est fermé à son extrémité supérieure au moyen d'un bouchon à l'émeri, *c*, muni d'un tube latéral, *d*, et d'un trou central laissant passer un thermomètre *e*, dont le réservoir se trouve juste au-dessus de l'échantillon. En général, on utilisait simultanément deux appareils de ce genre, en reliant les tubes *a* aux deux branches d'un tube en T dans lequel on envoyait un courant d'air séché au préalable sur le chlorure de calcium et l'acide sulfurique.

Deux appareils A étaient placés dans une caisse en carton d'amiante B dont le fond était chauffé au moyen d'une petite flamme de gaz. Le couvercle *b*, également en amiante, était percé d'un orifice laissant passer le thermomètre *e*. Le tube A est suspendu par ses rebords à des saillies *h h*. L'une des parois de la caisse B est munie, près du fond, de deux ouvertures qui laissent passer les tubes à air *a*, et une autre paroi laisse passer les tubes de sortie *d* près du sommet. A peu près à moitié hauteur, au niveau de la nitrocellulose, se trouvent de petites glaces *g g*, placées face à face, et qui permettent de suivre l'opération.

La caisse était placée, sur une plaque d'amiante, et, au moyen d'une petite flamme de gaz, on pouvait maintenir la température constante, avec des écarts ne dépassant pas 1°, pendant plusieurs heures. L'air, séché sur le chlorure de calcium et sur l'acide sulfurique, entre constamment par le tube *a* et sort par le tube *d*.

Si l'on opérait en grand, il serait évidemment préférable de chauffer au préalable l'air à la température voulue; mais ce mode opératoire présente des difficultés avec un petit appareil de laboratoire, et il est d'ailleurs superflu si l'on se sert du dispositif que je viens de décrire.

Le tube de dégagement *d* est relié à un flacon rempli d'acide sulfurique concentré, dans le but de retenir les vapeurs nitreuses qui pourraient se dégager de la nitrocellulose pendant la dessiccation.

Cet appareil permet d'économiser beaucoup de temps. Le séchage de la nitrocellulose, bien débarrassée d'eau par pressage, exige 7 à 8 jours si l'on emploie l'exsiccateur ordinaire, et 12 à 15 heures si l'on emploie l'étuve en amiante que je viens de décrire. Des analyses comparatives, faites sur des échantillons d'une même nitrocellulose séchés par les deux procédés, n'ont donné aucune différence dans la teneur en azote. Il se produit cependant, par notre procédé, une légère perte de vapeurs nitreuses; mais elle est inappréciable puisque l'acide sulfurique dans lequel barbote l'air de sortie ne décolore jamais plus de 2 à 3 gouttes de permanganate décinormal. Dans les cas très importants nous avons adopté, pour plus de certitude, la méthode à l'exsiccateur, plus lente mais absolument certaine.

II. — MÉTHODES ANALYTIQUES.

A. — *Dosage de l'azote*. — L'azote a toujours été dosé au moyen de mon nitro voluménomètre. La nitro-cellulose était dissoute au moyen de l'acide sulfurique concentré, dans l'entonnoir de l'appareil à agitation, muni d'un bouchon de caoutchouc et d'un tube recourbé en col de cygne. Seuls, les produits à courte fibre, qui ne pouvaient être facilement introduits dans l'entonnoir sans risques de pertes par les poussières, ont été dissous dans des flacons à tare bouchés. En général, la dissolution était complète au bout d'une demi-heure à une heure. Exceptionnellement, la texture très compacte de certains produits difficilement imprégnables par l'acide sulfurique obligeait de prolonger le contact pendant 24 heures. Les résultats étaient parfaitement concordants; la différence entre plusieurs dosages excède rarement 0,1 à 0,2 cc. AzO par gramme, ce qui correspond à 0,01 % d'azote. Il est à noter, d'ailleurs, que la différence entre les poids atomiques ordinairement employés (O = 16, Az = 14, C = 12, H = 1) et les poids atomiques exacts (O = 16, Az = 14,04, C = 12, H = 1,008) représente par elle-même des erreurs supérieures à celles indiquées ci dessus.

Williams (1) prétend que si l'entonnoir du nitromètre est rincé d'abord avec de l'acide sulfurique concentré, puis avec de l'acide légèrement dilué, les résultats sont supérieurs de 0,2 % à ceux que l'on obtient en employant seulement l'acide concentré, à cause de l'élévation de température qui se produit dans le premier cas. Cette assertion est inexacte, comme nous l'avons démontré par des dosages très exacts, en employant : 1° l'acide concentré seul; 2° l'acide concentré, puis l'acide dilué.

	Azote %	Azote %
En employant l'acide concentré seul	13,30	13,28
En employant l'acide concentré, puis l'acide dilué	13,27	13,29

Nous avons également essayé la méthode de Chenel (2), qui est une modification de la méthode Kjeldahl. Les résultats étaient satisfaisants, mais cette méthode est beaucoup plus longue et compliquée que la méthode au nitromètre, en sorte qu'il n'y a pas lieu de lui donner la préférence, puisqu'elle n'est pas plus exacte.

En Angleterre et en Allemagne on exprime les résultats en azote %; en France, ils sont exprimés

(1) *Moniteur Scientifique*, 1899, p. 920.

(2) *Mémorial des poudres et salpêtres*, VIII, 45.

en centimètres cubes de AzO (ramenés à 0° et à la pression de 760 millimètres) dégagés par 1 gramme de substance.

$$15,95 \text{ cc. AzO} = 1 \% \text{ d'azote}$$

$$1,00 \text{ cc. AzO} = 0,0627 \% \text{ d'azote.}$$

Pour faciliter les comparaisons, je donne ci-dessous une table calculée avec les poids atomiques exacts adoptés par la Société Chimique Allemande.

TABLEAU I

Degré de nitration	Formules	Azote %	AzO pour 1 gramme cent. cubes
Dodécanitrocellulose (ancienne trinitrocellulose).	$C^{24}H^{28}O^{20}(AzO^2)^{12}$	14,16	225,53
Endécanitrocellulose	$C^{24}H^{29}O^{20}(AzO^2)^{11}$	13,50	215,32
Décánitrocellulose	$C^{24}H^{30}O^{20}(AzO^2)^{10}$	12,78	203,87
Ennéanitrocellulose	$C^{24}H^{31}O^{20}(AzO^2)^9$	11,98	191,08
Octonitrocellulose (ancienne dinitrocellulose).	$C^{24}H^{32}O^{20}(AzO^2)^8$	11,13	177,52
Heptanitrocellulose	$C^{24}H^{33}O^{20}(AzO^2)^7$	10,19	162,53
Hexanitrocellulose	$C^{24}H^{34}O^{20}(AzO^2)^6$	9,17	146,26
Pentanitrocellulose	$C^{24}H^{35}O^{20}(AzO^2)^5$	8,04	128,24
Tétranitrocellulose (ancienne mononitrocellulose).	$C^{24}H^{36}O^{20}(AzO^2)^4$	6,77	108,01

Dans les mémoires originaux, j'avais exprimé les résultats en centimètres cubes de AzO. Dans le présent travail, ils sont exprimés en Az %.

Dans la première série d'expériences (plusieurs centaines), les teneurs ont été déterminées régulièrement. Par la suite, cette détermination n'a été faite qu'occasionnellement, cette répétition ayant été jugée inutile.

B. — *Solubilité dans l'alcool étheré.* — Pour déterminer la solubilité dans l'alcool étheré, nous avons employé l'une des deux méthodes suivantes :

Lorsque l'échantillon ne renferme que quelques unités de matières solubles dans l'alcool étheré, on peut les extraire par ce solvant, puis sécher et peser le résidu insoluble. Cette méthode est inapplicable lorsque la proportion de matières solubles est élevée, parce que, dans ce cas, la solution est trop visqueuse, trop difficile à filtrer, et le résidu est trop gélatineux pour pouvoir être convenablement lavé. En pareil cas, nous avons alors employé la méthode anglaise. Elle consiste à traiter la substance, contenue dans un flacon cylindrique bouché, par une certaine quantité d'alcool étheré, à laisser déposer, puis à prélever, au moyen d'une pipette, un volume connu du liquide surageant, à l'évaporer et à sécher le résidu à 50° jusqu'à poids constant. Dans cette opération, la nitrocellulose soluble se trouve transformée en une masse dure, compacte, qu'il est très difficile de débarrasser des dernières traces de solvant. Les résultats obtenus sont donc trop élevés. Dans le cas d'une nitrocellulose entièrement soluble dans l'alcool étheré, on trouve, par exemple, 102 ou 103 %.

On obtient de meilleurs résultats en précipitant la nitrocellulose de sa solution au moyen d'eau distillée, que l'on ajoute avec soin et en agitant constamment, jusqu'à ce qu'on observe un trouble persistant. On obtient alors la nitro cellulose sous forme d'un précipité floconneux, qu'il est plus facile de sécher complètement.

Le solvant que nous avons employé d'une façon générale contenait 3 parties d'éther (densité 0,72) pour 1 partie d'alcool (densité 0,81), mais nous verrons plus loin (Section III, G) que les résultats sont les mêmes avec beaucoup d'autres types de mélanges de ces deux solvants.

C. — *Analyse des mélanges acides.* — L'analyse des mélanges acides a été faite par les méthodes décrites dans mon traité de la Fabrication de la Soude (1). Ce sont des modifications des méthodes déjà décrites par Lunge et Hurter dans leur manuel du fabricant de potasse (2).

D. — *Examen des celluloses nitrées au microscope polarisant.* — La littérature chimique renferme un grand nombre de contradictions au sujet des propriétés de la cellulose nitrée, examinée au microscope polarisant.

Dans le traité de Chimie de Muspratt et Stohmann (1869), les auteurs indiquent que le coton-poudre, examiné au microscope polarisant, ne présente pas ou presque pas de coloration, tandis que les fibres de coton non altéré présentent toute une variété de coloration très brillantes.

Morton Liebschütz (3) prétend que le produit qu'il appelle hexanitrocellulose (et qui est notre dodécanitrocellulose) peut être reconnu par son plus grand éclat et par sa couleur gris ardoisé. D'après le même auteur, la pentanitrocellulose (notre décánitrocellulose) peut être reconnue à sa couleur bleue, et la tétranitrocellulose (notre octonitrocellulose) à sa couleur jaune.

Guttmann (*Manufacture of Explosives*, vol. II, p. 59) s'exprime ainsi : « Examiné au microscope polarisant, le coton ordinaire est incolore, tandis que le coton-poudre est coloré ». C'est là une erreur, que Guttmann lui-même a reconnue dans le chapitre de mes *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* qu'il a rédigé (vol. II, p. 477).

Chardonnet (*Zeitschr. angew. Chem.*, 1889, p. 31) s'exprime ainsi : « Jusqu'à 6,9 % d'azote, la nitration ne peut être reconnue que par la présence d'un petit nombre de fibres recroquevillées. Pour les teneurs en azote comprises entre 6,9 et 9,1 %, le nombre de ces fibres est plus grand et quelques-

(1) *Taschenbuch für Sodafabrikation* 3^e édition, p. 349.

(2) *Alkalimaker's Handbook*, 2^e édition, p. 155.

(3) *Monit. Scient.*, 1891, p. 119.

unes présentent les irisations de l'arc-en ciel. A partir de 9,15 % d'azote, les fibres prennent une teinte plus uniformément grise. De 10 à 11,28 % d'azote, leur teinte varie du jaune paille à l'orangé. Au-dessus de 11,28 % d'azote, les fibres sont d'abord incolores, puis rouges, puis bleu foncé, puis bleu clair, cette dernière teinte tendant à prédominer à mesure que la proportion d'azote augmente. On constate que la nitration a atteint son maximum lorsque toutes les fibres présentent la même teinte bleu clair.»

L'observation constante de nos produits, faite parallèlement à leur analyse exacte, nous a conduits aux conclusions suivantes que je crois correctes :

A la lumière polarisée, les produits de nitration maximum présentent une coloration bleue. Ces produits, dont la teneur en azote est comprise entre 13,9 et 13,0 %, ne peuvent être différenciés entre eux par l'examen en lumière polarisée. A mesure que la teneur en azote augmente, la couleur bleue devient moins intense, mais sans jamais tourner au gris ardoisé ou disparaître. Sans doute, on peut observer en certains points quelques fibres grises, mais non pas en proportion de l'accroissement de teneur en azote. Au contraire, les types de nitration maximum (13,9 % d'azote), présentent une teinte d'un bleu presque pur, et, dans les produits à 13 % d'azote beaucoup de fibres sont grises bien que toujours mélangées à des fibres bleues. En outre, nous avons observé qu'en faisant tourner la table de l'objectif les fibres bleues deviennent grises, et *vice versa* ; en d'autres termes, la couleur bleue apparaît dans une certaine position, la couleur grise dans une autre.

Nous n'avons pas pu observer la transition rouge signalée par Chardonnet. A partir de 12,4 % d'azote et au-dessous, beaucoup de fibres présentaient un éclat gris, qui, par éclairage en dessus, passait généralement en jaune pâle, mais parfois aussi ne présentait aucune altération. Ce phénomène se produit jusqu'à ce que la teneur se soit abaissée à 10,66 %. Au-dessous de 10 % d'azote, la structure était toujours partiellement détruite et nous n'avons pu faire aucune détermination précise.

Quant à la cellulose non transformée, elle présente très nettement un éclat variant du jaune à l'orangé, avec, çà et là, quelques irisations.

Comme les effets de la polarisation ne dépendent pas seulement de la composition chimique, mais aussi de la structure physique de la fibre, on ne saurait établir de distinctions aussi nettes que celles adoptées par certains observateurs. Tout ce que nous pouvons dire, c'est qu'il est possible de distinguer très nettement :

- 1° La cellulose non transformée, par son éclat jaune à orangé, avec teintes irisées ;
- 2° Les produits fortement nitrés (à partir de 12,75 % d'azote) par leur éclat bleu, moins intense toutefois que le précédent.

Pousser plus loin les différenciations est chose impossible, même dans le cas des produits à très haute teneur en azote.

Lorsqu'il s'agit de coton-collodion, dans lequel la structure de la fibre est modifiée jusqu'à un certain point, et qui contient davantage de cellulose inaltérée, le microscope polarisant n'est plus d'aucun service. Avec 5 % seulement de cellulose non modifiée, la majeure partie du champ du microscope présente une coloration jaune, et, avec 15 % de cellulose non modifiée, les phénomènes de polarisation des fibres nitrées deviennent absolument invisibles. Par conséquent, si la polarisation est un utile moyen de rechercher qualitativement la présence de petites quantités de cellulose inaltérée, elle ne saurait être d'aucune utilité dans l'examen des cotons collodions.

E. — *Action de l'iode sur la nitrocellulose.* — D'après Guttman (1), Kindt assure qu'en traitant la cellulose nitrée par une solution d'iode dans l'iodure de potassium, puis en humectant la masse avec de l'acide sulfurique dilué, le fulmicoton devient jaune, tandis que le coton inaltéré devient bleu. En suivant les indications de l'auteur, nous avons constaté que la coloration jaune ou brune ne peut pas provenir d'une action de l'iode sur la fibre nitrée, puisqu'il est entièrement éliminé par le lavage. Quand on emploie une solution d'iode seulement, sans acide sulfurique, et en lavant ensuite avec de l'eau, les produits les plus fortement nitrés (le fulmicoton proprement dit) perdent leur coloration ; les produits le moins fortement nitrés conservent une coloration brune qui fonce lorsque le degré de nitration décroît, mais d'une façon beaucoup trop irrégulière pour que cette réaction puisse servir de base à une différenciation. Il est très probable que ce phénomène est causé par la formation d'oxy-cellulose, dont il existe plusieurs modifications (voir Section III, F). En tout cas, le réactif ci-dessus ne peut être considéré comme ayant la moindre valeur.

F. — *Dosage quantitatif de la cellulose inaltérée dans les nitrocelluloses.* — Au cours de nos recherches, nous nous sommes fréquemment trouvés dans la nécessité de doser la cellulose inaltérée dans les divers produits de nitration. Nous avons, dans ce but, essayé successivement toutes les méthodes proposées jusqu'ici, mais sans succès. La plus ancienne de ces méthodes est basée sur un traitement par une solution concentrée et chaude de sulfure de sodium ; c'est là une opération extrêmement longue et son application ne nous a jamais permis d'obtenir un résidu absolument exempt d'azote.

Hess et Schwab, et plus tard Eder, ont décomposé le coton-collodion, dissous dans l'alcool étheré, au moyen d'une solution alcoolique de potasse ou de soude. Ce procédé est également applicable au fulmicoton si on le dissout dans l'acétone ; mais il est d'une application difficile parce que la dissolution de l'hydrate de soude dans l'alcool anhydre se fait avec une très grande lenteur, et que l'addition d'un peu d'eau, qui faciliterait cette dissolution, entrave par contre la réaction elle-même.

Le nouveau procédé que je vais décrire est très bien applicable dans le seul cas de produits fortement nitrés :

Le réactif employé est une solution alcoolique d'éthylate de soude, C^2H^5ONa , préparée en dissolvant

(1) *Loc. cit.*, II, 59.

2 ou 3 grammes de sodium métallique dans 200 centimètres cubes d'alcool à 95 %, ce qui exige seulement quelques minutes. (On peut employer aussi bien le méthylate ou l'amylate). La solution est filtrée et additionnée de 100 centimètres cubes d'acétone. Ce réactif n'a aucun effet sur la cellulose pure, même si le contact est prolongé pendant plusieurs heures, tandis qu'il décompose presque instantanément la nitrocellulose avec formation d'une substance brun rouge soluble dans l'eau, et qui est évidemment le sel de soude d'un acide organique, peut-être assimilable à l'acide oxypyruvique de Will⁽⁴⁾. L'opération est conduite de la manière suivante :

On introduit dans une fiole d'Erlenmeyer ou dans une capsule 150 centimètres cubes, des 200 centimètres cubes, de liquide préparé comme il est dit plus, haut avec 5 grammes de fulmicoton. Le mélange est chauffé au bain-marie à 40-50° et agité de temps en temps pendant 20 à 30 minutes. On peut également opérer à froid, mais alors le contact doit être prolongé pendant quelques heures. On laisse ensuite déposer, puis on décante la solution brun rouge. La partie non dissoute est d'abord lavée à l'alcool par décantation, puis à l'eau, qui dissout la substance brune. Le résidu, formé de cellulose, est filtré et lavé à l'eau bouillante, que l'on additionne à la fin de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Pour les opérations ordinaires, il peut être séché immédiatement et pesé ; mais, dans les analyses exactes, il est préférable de déplacer l'eau de lavage au moyen d'alcool, puis de traiter une seconde fois le résidu avec les 50 centimètres cubes de réactif mis en réserve, de prolonger le contact à 40-50° pendant un quart d'heure, et enfin de terminer l'opération comme ci-dessus.

La cellulose traitée de cette manière ne fournit pas trace de gaz au nitromètre et ne donne avec la diphenylamine qu'une coloration bleue extrêmement faible. Elle présente une teinte jaune très pâle, produite par 0,1 milligramme environ de la substance brune, et qui disparaît si l'on traite la substance par 0,1 milligramme de chlorure de chaux dissous dans 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique très dilué. Mais ce dernier traitement est absolument inutile, car 0,1 milligramme de matière étrangère ne modifie pas les résultats d'une façon appréciable.

Les résultats concordant à 0,1 — 0,2 % près, si le poids de cellulose non modifiée est d'environ 0,2 gr., résultat qu'on peut réaliser en opérant sur un poids de fulmi-coton calculé approximativement. Le fulmi-coton entièrement soluble dans l'acétone ne contient que des traces de cellulose. En présence de 0,85 % de cellulose, la solubilité n'est déjà plus parfaite et il reste quelques fibres en suspension dans le liquide. Si l'échantillon renferme 5 à 10 % de cellulose, une grande partie de la nitrocellulose reste insoluble dans l'acétone.

Le réactif que je viens de décrire, l'éthylate de sodium, est applicable au dosage de la cellulose dans le fulmicoton et le coton-collodion, mais non pas dans les produits à plus faible teneur en azote qui n'ont reçu jusqu'ici aucune application industrielle. Nous avons néanmoins préparé ces derniers produits pour étudier les différentes phases de la nitration (Section III, C). Dans le cas de ces produits, qui renferment invariablement une forte proportion de coton non transformé, l'éthylate de soude fournit des résultats qui diffèrent entre eux de 5 et même de 10 %, en sorte qu'ils ne sont d'aucun intérêt. La raison de ces différences est, sans nul doute que ces produits, qui sont préparés avec des acides moins fortement concentrés, contiennent toujours de l'oxycellulose. Comme cette dernière substance est soluble dans les liquides alcalins, la teneur obtenue pour la nitrocellulose est trop élevée. Nous traiterons de la formation de l'oxycellulose dans un chapitre spécial (Section III, F).

III. — MÉTHODES DE PRÉPARATION DES DIVERSES NITROCELLULOSES.

Les premiers chimistes qui ont étudié les nitrocelluloses adoptaient pour la cellulose la formule $C^6H^{10}O^5$, et parlaient, par conséquent, de la « trinitrocellulose » $C^6H^3(AzO^2)^3O^3$ comme du terme le plus élevé de la nitration du coton, tandis que la « dinitrocellulose » $C^6H^5(AzO^2)^2O^3$ était supposée représenter la composition de la nitrocellulose « soluble ». La première de ces expressions est encore parfois employée pour désigner le coton-poudre (pyroxyline), et la seconde pour désigner le coton-collodion.

On sait évidemment depuis longtemps que la molécule de cellulose doit être un multiple de $C^6H^{10}O^5$, mais sa grandeur réelle est inconnue, et n'a d'ailleurs aucun intérêt au point de vue qui nous occupe. Il nous suffit simplement de fixer l'exposant minimum par lequel nous pouvons représenter les différents produits obtenus en introduisant les groupes AzO^2 (radicaux d'acide nitrique) dans la molécule de cellulose.

Eder⁽²⁾ a obtenu quatre degrés de nitration et a, par conséquent, doublé l'ancienne formule, puis qu'il avait besoin de représenter tous ses produits par la molécule $C^{12}H^{20}O^{10}$. D'autre part, Vieille⁽³⁾ a obtenu, dans les mêmes limites extrêmes, un plus grand nombre de produits distincts, en sorte qu'il a été obligé d'adopter pour la cellulose la formule moléculaire $C^{24}H^{40}O^{20}$. Cette formule conduisait à donner au produit de nitration maximum le nom de « dodécanitrocellulose », au lieu de l'ancien terme « trinitrocellulose » ou de l'« hexanitrocellulose » de Eder ; mais Vieille n'est pas arrivé à obtenir ce terme supérieur de nitration, et il a admis que l'« endécانيتrocellulose » $C^{24}H^{23}(AzO^2)^{11}O^{20}$ représentait le terme ultime de nitration réalisable. Le tableau que l'on trouvera dans la section II, A, donne les formules et les teneurs en azote des différents degrés de nitration correspondant à la formule moléculaire C^{24} ... que nous avons adoptée, au cours de ce travail, comme suffisante pour représenter l'état actuel de nos connaissances sur cette question.

Mendeleeff⁽⁴⁾ a obtenu un produit contenant 12,44 % d'azote, entièrement soluble dans l'alcool étheré, et dont la teneur en azote est à peu près intermédiaire entre celles des décanitrocellulose et annéanitrocellulose de Vieille. Ce dernier auteur a montré que la décanitrocellulose est insoluble, que l'ennéanitrocellulose est soluble, et, par conséquent, Mendeleeff a considéré son produit intermédiaire

(1) *Berichte der Chem. Ges.*, XXIV, 400. — (2) *Ber. d. chem. Ges.*, XIII, 169. — (3) *Comptes Rendus*, XCXV, 132. — (4) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 510.

soluble comme un degré spécial de nitration qui nécessiterait l'adoption d'une formule en C^{48} ... mais, comme nous le verrons plus loin, il existe une décanitrocellulose soluble, et il n'y a aucune raison de considérer la solubilité du produit de Mendolejeff comme un critérium de sa nature comme composé individuel; ce produit peut fort bien n'être qu'un mélange mécanique de décanitrocellulose et d'endécanitrocellulose. Pour le moment, je ne vois donc aucune raison pour établir nos formules sur la base C^{48} ... et je conserverai la base C^{24} ... qui peut servir à exprimer tous nos résultats. Bien entendu, la formule véritable doit être $n C^{24}$..., mais nous pouvons négliger la valeur inconnue de n pour l'objet de notre étude.

Les termes inférieurs de la série des celluloses nitrées (jusqu'à la décanitrocellulose) peuvent être obtenus au moyen de l'acide nitrique seul; mais, comme dans la pratique actuelle on les prépare toujours au moyen de mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, ce sont également ces matières premières que nous avons employées presque exclusivement. Nous allons maintenant discuter les conditions nécessaires pour réaliser les différents degrés de nitration.

A. — Sur le degré de nitration maximum réalisable avec la cellulose. — Les travaux primitifs relatifs à cette question peuvent être considérés comme dénués d'intérêt, principalement en ce qui concerne le perfectionnement des méthodes pour le dosage de l'azote. Nous pouvons donc commencer par l'examen de la théorie d'Eder (¹).

Le produit le plus nitré qu'il ait obtenu était préparé en faisant agir sur la cellulose un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide nitrique fumant. Le produit obtenu était traité par l'alcool éthylique, qui dissolvait 1,2 à 5,8 % de la substance. Eder obtenait ainsi un corps renfermant 13,91 — 13,74 — 13,82 % d'azote, et il admettait ce résultat comme suffisamment voisin de 14,16 %, chiffre théorique pour l'hexanitrocellulose (C^6 ... correspondant à notre dodécanitrocellulose) pour considérer le produit obtenu comme essentiellement formé de cette substance.

En opérant dans les mêmes conditions, Vieille (²) obtenait un produit fournissant seulement 214 centimètres cubes $AzO = 13,42$ % d'azote, chiffre très voisin de 13,50, qui correspond à l'endécanitrocellulose.

Vignon (³) n'a obtenu que 213 centimètres cubes $AzO = 13,35$ % d'azote correspondant également à peu près à l'endécanitrocellulose.

Dans la première série d'expériences (avec M. Weintraub), nous avons traité chaque fois 2,5 gr. de cellulose par 30 grammes d'acide nitrique (densité 1,52) et 90 grammes d'acide sulfurique (densité 1,84) à la température constante de 15° pendant 24 heures. Trois échantillons différents, préparés dans les mêmes conditions, ont donné respectivement 13,37 — 13,40 et 13,36 % d'azote. Une autre fois, en traitant le même mélange à la température de 10° pendant 10 heures, nous avons obtenu 13,39 % d'azote. Nous verrons plus loin (Section III, D) qu'une variation de température de 0° à 40°C. ne change pas la teneur en azote du produit obtenu.

Lorsqu'on augmente la quantité d'acide sulfurique, la teneur en azote du produit obtenu s'abaisse. Si, au contraire, on diminue la quantité d'acide sulfurique, la teneur en azote du produit augmente. Cette augmentation est d'ailleurs très légère, mais cependant très nette, comme nous le verrons plus loin.

Le maximum obtenu dans cette première série d'essais était 13,456 %, ce qui confirme la conclusion de Vieille et Vignon, à savoir que l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique ne peut fournir que l'endécanitrocellulose. Par contre, une autre conclusion de ces mêmes auteurs, à savoir qu'il est impossible d'obtenir un degré de nitration supérieure, n'est nullement fondée. En employant, en effet, des mélanges analogues à ceux de Hoitsema (⁴) (parties égales d'anhydride azotique et d'anhydride phosphorique) nous avons obtenu 13,88 et 13,90 % d'azote, chiffre suffisamment rapprochés de ceux correspondant à la dodécanitrocellulose, et en tout cas bien supérieurs à ceux de l'endécanitrocellulose (⁵).

L'existence de la dodécanitrocellulose a donc été confirmée à la fois par Hoitsema et par nous-même; mais elle a été obtenue à l'aide d'agents tout à fait spéciaux, inapplicables dans la pratique industrielle. Dans mes expériences plus récentes (avec M. Babie), j'ai été plus heureux; nous avons réussi à obtenir les degrés les plus élevés de nitration au moyen de simples mélanges d'acide sulfurique et d'acide nitrique, comme il ressort du tableau suivant :

Numéro	Composition du mélange acide			Azote dans le produit %	Rendement sur le coton %
	H ² SO ⁴	HAzO ³	H ² O		
1	60,00	27,43	12,57	13,62	173
2	62,10	25,79	12,11	13,75	174
3	62,95	24,95	12,10	13,83	175
4	63,72	25,31	10,97	13,75	175
5	64,56	24,65	10,79	13,01	175

(1) Ber. d. chem. Ges., XIII, p. 176. — (2) Comptes Rendus, XCV, 132.

(3) Ibid., 6 juin 1898. — (4) Zeitsch. ang. Chem., 1898, p. 173.

(5) H. N. WARREN (Chem. News, 1896, n° LXXIV, 239) prétend avoir obtenu une tétranitrocellulose (C^4) sans d'ailleurs en fournir aucune analyse. Il assure avoir obtenu ce produit en traitant la « trinitrocellulose » (fulmicoton) par un mélange à poids égaux d'acide sulfurique commercial et d'anhydride phosphorique. Ce mélange n'a pu que saponifier et dissoudre le fulmicoton. En tout cas, Warren n'a fait suivre sa communication préliminaire d'aucun détail précis, en sorte que nous ne prendrons pas plus son travail en considération que ne l'a fait Hoitsema lui-même.

Cette étude nous a ainsi fourni des teneurs en azote supérieures à toutes celles obtenues jusqu'ici, par l'action directe du mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique et sans extraction du produit à l'alcool étheré. En outre, ces teneurs ont été réalisées au moyen de mélanges contenant une quantité d'eau relativement élevée. J'ai donc cru bon de contrôler ces premières données par une nouvelle série d'essais dont voici les résultats :

Numéro	Composition du mélange acide			Azote dans le produit %	Rendement sur le coton %
	H ² SO ⁴	HAzO ³	H ² O		
6	68,02	25,28	5,70	13,76	»
7	64,55	26,55	8,88	13,72	173
8	63,35	25,31	11,34	13,92	173

Ici, avec 11,34 % d'eau dans le mélange acide, nous avons obtenu 13,92 % d'azote (1), chiffre aussi élevé que celui obtenu par Hoitsema et par nous-mêmes avec le mélange phosphorique. Ce chiffre correspond très sensiblement à la composition de la dodécannitrocellulose pure (14,16 % d'azote).

Nous discuterons plus loin l'influence de quantités variables d'eau sur le processus de la nitration ; pour le moment, je désire simplement prouver l'existence de la dodécannitrocellulose. Je dois d'ailleurs ajouter que ce produit, tel que nous l'avons préparé, n'est pas stable. L'échantillon contenant 13,92 % d'azote a été conservé sous l'eau pendant quelques mois, puis séché et analysé de nouveau ; il ne contenait plus que 13,50 % d'azote. En répétant les essais de préparation décrits plus haut, nous obtenions du premier coup des produits renfermant jusqu'à 13,8 % d'azote ; mais généralement les premiers titrages donnaient seuls ce résultat. Après quelques jours de repos dans l'exsiccateur, l'échantillon n'accusait plus que 13,5 %, et sa teneur restait constante à ce chiffre, qui correspond à l'endécannitrocellulose. Ce dernier composé semble donc être le degré le plus élevé de nitration stable.

Pour pouvoir affirmer de façon certaine que ce haut degré de nitration n'était pas attribuable à quelque trace d'acide nitrique retenu par les échantillons, ceux-ci avaient été lavés avec le plus grand soin, et d'ailleurs les essais de contrôle ont montré que cette supposition devait être rigoureusement écartée.

Des essais spéciaux ont été faits en vue de déterminer si la teneur en azote pouvait être élevée en évitant l'emploi de l'eau chaude dans le lavage des produits obtenus ; mais ces essais ont donné des produits titrant au maximum 13,53 % et qui, bien que traités par le carbonate de soude, détonaient à 150°, ce qui prouve suffisamment qu'ils sont inutilisables en pratique.

D'autres expériences, dont les résultats sont consignés dans le tableau ci-après, ont montré que le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique, qui était à peu près 2,5 : 1 dans les expériences 1 à 8, peut être élevé à 3,3 : 1 ou abaissé à 2 : 1 sans conduire à des résultats différents.

Numéro	Composition du mélange acide			Azote dans la nitrocellulose %	Rendement sur le coton %
	H ² SO ⁴	HAzO ³	H ² O		
9	75,33	22,80	1,87	13,53	176
10	74,16	22,12	3,72	13,51	175
11	72,97	21,63	5,40	13,57	—
12	69,90	20,45	9,65	13,64	177
13	68,31	20,49	11,20	13,61	176
14	67,43	19,37	13,20	13,25	172
15	67,32	32,53	0,15	13,62	176
16	65,41	31,34	3,25	13,57	175
17	63,75	30,80	5,45	13,63	176
18	70,68	29,31	10,01	13,68	176

Les expériences montrent, en outre, qu'en abaissant la proportion d'eau au minimum (ce que l'on réalisait par addition d'acide sulfurique fumant) la proportion d'azote dans le produit n'est pas augmentée, et qu'il est par conséquent superflu d'augmenter les frais de fabrication en employant des mélanges acides extra-concentrés.

B. — Conditions diverses à observer dans l'opération de la nitration.

L'objet premier de ces recherches était d'établir les conditions nécessaires pour obtenir avec certitude les différents types de nitrocellulose exigés par le commerce, depuis le fulmi-coton de haute nitration jusqu'au coton-collodion ; il était aussi et surtout d'étudier à fond le processus de la nitration dans toutes ses particularités.

A ce point de vue, il est évident que la question essentielle est celle de la dilution du mélange nitrant. Cette dilution peut être exprimée naturellement par la teneur pour cent du mélange en eau.

(1) Il est bon de noter, une fois pour toutes, qu'il ne saurait être question d'erreurs d'expérience dans nos analyses. Chacun de nos titrages d'azote a été fait au moins en double. Les écarts de résultats étaient généralement de 0,01 % ; ils atteignaient rarement 0,015 — 0,02 % d'azote.

Mais il faut faire entrer aussi en ligne de compte le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique. Enfin, il est essentiel d'étudier le rôle joué, par ces impuretés inévitables que l'on rencontre dans l'acide nitrique, et que l'on désigne en bloc sous le nom d'*oxydes inférieurs d'azote*.

Pour arriver au but définitif que je me proposais, il était nécessaire d'étudier séparément chacune de ces diverses conditions, c'est-à-dire de faire varier une seule d'entre elles en maintenant les autres aussi constantes que possible. Faute d'observer ces conditions, on ne saurait prétendre à résoudre le problème. Mes prédécesseurs, avec toute leur haute compétence en matière d'explosifs, n'ont pas observé les conditions expérimentales que je viens de signaler. Vieille (1), par exemple, a nitré du coton au moyen de douze mélanges différents d'acide sulfurique (densité 1,832) et d'acide nitrique (densité 1,316), et il a obtenu des nitrocelluloses contenant de 8,32 à 12,28 % d'azote. Mais, dans ces expériences il y avait deux facteurs variables : l'acide nitrique et l'eau, et les résultats dépendaient à la fois de l'un et de l'autre. La même observation s'applique aux expériences de Bruley (2). Pour éviter cet écueil dans nos recherches, nous avons dû évidemment nous astreindre à un labeur considérable ; nous avons fait plusieurs centaines de nitrations, toutes suivies d'analyses exactes et d'essais variés, et nous avons consacré quatre années entières pour arriver aux résultats que nous allons exposer.

C. — Influence de l'eau sur le processus de la nitration :

Dans cette série d'expériences, les rapports d'acide nitrique et d'acide sulfurique ont été maintenus constants, c'est-à-dire sensiblement égaux (l'acide nitrique étant en léger excès) et nous avons fait varier uniquement la proportion d'eau.

Les mélanges ont été préparés au moyen d'acide sulfurique chimiquement pur (densité 1,83) et d'acide nitrique pur (densité 1,50) débarrassé soigneusement des oxydes inférieurs d'azote. On a fait varier le troisième facteur en ajoutant de l'eau pure, ou, pour les concentrations supérieures, en ajoutant de l'anhydride sulfurique sous forme d'acide sulfurique fumant. Les autres facteurs (température, durée d'action, quantité de cellulose par rapport au mélange acide) étaient maintenus aussi constants que possible. La température était fixée entre 16° et 18°, et la durée d'action était de 24 heures. Le type de cellulose et l'appareil employés ont été décrits dans la Section I, ainsi que les méthodes de lavage, de séchage, etc. Chaque expérience (comme d'ailleurs toutes celles relatées dans ce travail) était faite deux fois, ainsi que l'analyse des produits obtenus ; mais, comme, dans chaque cas, les résultats concordaient parfaitement, je me borne à donner les résultats moyens.

Les méthodes analytiques employées ont été décrites dans la Section II. Elles portaient sur la détermination de l'azote, la solubilité dans l'alcool étheré (3 parties d'éther pour une partie d'alcool), le rendement et l'examen à la lumière polarisée.

Le tableau suivant donne les résultats de la première série de nitration.

Numéro	Azote %	Soluble dans l'alcool éthéré %	Rendement sur le coton %	Composition du mélange acide		
				H ² SO ⁴	HAzO ³	H ² O
1	13,65	1,50	177,5	45,31	49,07	5,62
2	13,21	5,40	176,2	42,61	46,01	11,38
3	12,76	22,00	—	41,03	44,45	14,52
4	12,58	60,00	167,0	40,66	43,85	15,49
5	12,31	99,14	159,0	40,14	43,25	16,61
6	12,05	99,84	153,0	39,45	42,73	17,82
7	11,59	100,02	156,5	38,95	42,15	18,90
8	10,93	99,82	144,2	38,43	41,31	20,26
9	9,76	74,22	146,0	37,20	40,30	22,50
10	9,31	1,15	138,9	33,72	39,78	23,50
11	8,40	0,61	131,2	35,87	38,83	25,30
12	6,50	1,73	—	34,41	27,17	28,42

Les teneurs en azote, comme on le voit, varient d'une façon extrêmement régulière avec la proportion d'eau. D'autre part, comme on pouvait s'y attendre, et comme on peut le constater par l'examen de la troisième colonne (solubilité dans l'alcool étheré), la plupart des produits obtenus n'étaient pas des individus chimiques purs, mais des mélanges de corps plus ou moins complètement nitrés. On peut faire usage de la solubilité dans l'alcool étheré pour réaliser une séparation au moins partielle des produits de la nitration. Bien entendu, les portions solubles de même que les portions insolubles pourraient être considérées comme consistant en un mélange de diverses nitro-celluloses ; mais fréquemment leur teneur en azote indique qu'ils sont de nature bien uniforme. Lorsque la proportion de composé soluble ou de composé insoluble n'atteignait que quelques centièmes, l'échantillon était trop peu abondant pour être étudié à part. Dans ce cas, la portion principale était seule analysée directement, et la teneur en azote de l'autre portion était déterminée indirectement en employant le mode de calcul suivant.

Supposons que la teneur en azote de la portion insoluble ait été déterminée directement. Soit *a* la teneur en azote du mélange total obtenu par nitration et *c* la proportion (pour 100) du mélange qui se

(1) *Mémorial des poudres et salpêtres*, II, 217.

(2) *Ibid.*, VIII, III.

dissout dans l'alcool étheré. La teneur en azote (d) de la portion soluble sera donnée par la formule.

$$d = \frac{100(a - b) + b \cdot c}{c},$$

dans laquelle b représente la teneur en azote de la portion insoluble. Si, au contraire, on connaît la teneur d de la portion soluble, la teneur b de la portion insoluble sera donnée par la formule.

$$b = \frac{100a - d \cdot c}{100 - c}.$$

Si l'on considère que la détermination de la solubilité n'est pas une opération exacte, surtout dans le cas de faibles solubilités, nous ne pouvons reconnaître un bien grand degré d'exactitude à ces déterminations indirectes de la teneur en azote; mais, en tout cas, elles élucideront suffisamment le processus de la nitration.

Nous allons maintenant discuter un peu en détail ces différents résultats.

Le n° 1 représente un produit de teneur en azote extrêmement élevée, supérieure à la plus haute qu'ait obtenue Vieille. Ce produit a été préparé en employant un mélange acide contenant 5,62 % d'eau. Nous avons déjà vu (Section III, A) que l'on peut obtenir des teneurs en azote encore supérieures en employant des mélanges contenant relativement plus d'eau, mais aussi plus d'acide sulfurique que dans le cas actuel. La teneur en azote n'a augmenté que faiblement par extraction à l'alcool étheré (13,67 %), celle de la portion soluble étant évaluée par le calcul à 12,54 %.

En portant la proportion d'eau à 11 %, la teneur en azote diminue légèrement. Nous avons déjà vu (Section III, A) qu'on obtient la teneur maximum en azote avec la même proportion d'eau, mais en employant plus d'acide sulfurique. La portion insoluble du n° 2 contient 13,37 % d'azote, et correspond par conséquent pratiquement à l'endécannitrocellulose. La teneur en azote de la portion soluble est évaluée par le calcul à 11,35 %.

La teneur en azote du n° 3 (12,76 %) est exactement celle de la décanitrocellulose (la théorie indique 12,78); mais sa solubilité partielle indique qu'il ne représente pas un individu chimique et sa teneur en azote ne correspond qu'accidentellement à celle de la décanitrocellulose (pentanitrocellulose d'Eder). Il pourrait être dédoublé en 22 % d'octonitrocellulose à 11,10 % d'azote (théorie: 11,13 %) et 78 % d'une autre substance donnant par le calcul 13,23 % et par l'analyse 13,26 % d'azote. Il semble donc qu'il faille s'abstenir d'hypothèses sur la solubilité et les autres propriétés de la nitrocellulose industrielle en se basant sur une teneur en azote qui peut n'être qu'accidentelle. Nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement sur cette question.

La différence entre les degrés de nitration des composés solubles et insolubles fournis par les composés décrits ci-dessus est, sans nul doute, attribuable à la dilution du mélange acide qui se produit pendant la nitration, d'abord par la formation affective d'eau, ensuite par la disparition de l'acide nitrique précisément employé à la nitration. Comme ces expériences montrent qu'une différence de quelques centièmes d'eau peut produire des états de nitration fort variables, il devient compréhensible que, pendant le processus de la nitration, où il y a précisément production chimique d'eau libre, il se forme successivement plusieurs nitrocelluloses différentes. Ces variations seront évidemment d'autant plus faibles que la proportion d'acides par rapport au poids de coton sera plus grande, et que la variation de composition du mélange acide sera, par conséquent, réduite au minimum. Ceci explique pourquoi la proportion entre le poids du mélange acide et le poids du coton traité est un facteur important du processus de la nitration.

En combinant les résultats des expériences ci-dessus décrites (c'est-à-dire obtenus avec poids sensiblement égaux d'acide nitrique et d'acide sulfurique et jusqu'à 11 %) avec les résultats décrits dans la section précédente (c'est-à-dire obtenus avec le mélange ordinaire de 3 parties acide sulfurique, 1 partie acide nitrique et des quantités variables d'eau), nous arrivons à conclure que, pour préparer un fulmicoton à haute teneur en azote, il est absolument inutile d'employer un mélange acide ne renfermant que quelques centièmes d'eau. Avec la proportion d'acides 1 : 1, on peut opérer en présence de 10 % d'eau. Avec le mélange de 3 parties acide sulfurique et 1 partie acide nitrique, on peut pousser la proportion d'eau à 12 % et, par conséquent, opérer avec des acides bien meilleur marché que ceux employés habituellement.

Avant de terminer la rédaction du présent travail, j'ai reçu un mémoire du prof. Will sur la stabilité de la nitrocellulose. Je reviendrai plus loin sur ce mémoire, mais, dès à présent, j'y relève l'assertion suivante: Toutes choses égales d'ailleurs, et pour un même rapport entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique, la rapidité avec laquelle la nitrocellulose dégage de l'azote à la température de 135° (phénomène que l'auteur considère comme l'essai le plus sûr de la stabilité de la nitrocellulose) diminue à mesure qu'augmente la proportion d'eau dans l'acide de nitration. Le même degré de décomposition, qui se produit en 55 minutes avec un mélange contenant 4 % d'eau, exige 255 minutes avec un mélange contenant 9 % d'eau. Cet accroissement de stabilité est un argument très net en faveur de la règle que j'ai indiquée plus haut, à savoir qu'il faut employer des mélanges contenant plus d'eau que ceux employés communément jusqu'ici.

Le n° 4 de la série ci-dessus est un mélange intermédiaire; avec le n° 5 nous atteignons la série des produits complètement solubles, c'est-à-dire les cotons colloïdions. Comme le montre le précédent tableau, l'influence de l'augmentation d'eau devient ici beaucoup plus forte. Au delà de 18 % d'eau, la proportion d'azote diminue rapidement à mesure que l'eau augmente. Le groupe des nitrocelluloses entièrement solubles, contenant 12,31 à 10,93 % d'azote, s'obtient au moyen de mélanges acides contenant 16,6 à 20,3 % d'eau. Entre les n° 7 et 8 nous devrions trouver le coton colloïdion type, c'est-à-dire l'octonitrocellulose à 11,13 % d'azote. Par interpolation dans le tableau ci-dessus, on voit que la teneur

en eau du mélange acide correspondant serait 19,5 %. Cette conclusion a été confirmée par l'expérience. Un mélange contenant les mêmes proportions d'acide sulfurique et d'acide nitrique que ci-dessus, en même temps que 19,42 % d'eau, a donné de l'octonitrocellulose pratiquement pure, et nous avons ainsi montré comment on peut obtenir avec certitude ce produit d'un si grand intérêt industriel, et que l'on considère généralement comme assez difficile à préparer d'une façon régulière.

Je dois intercaler ici quelques remarques au sujet d'un mémoire publié par Wyss-Naef⁽¹⁾ sur la préparation du coton-collodion que l'on emploie à Besançon pour la fabrication de la soie artificielle. D'après l'auteur, ce coton-collodion est préparé en traitant le coton pendant 4 à 6 heures par un mélange de 85 parties d'acide sulfurique et 15 parties d'acide nitrique fumant (densité 1,52). M. Wyss-Naef n'indique pas d'une façon précise la concentration de l'acide sulfurique, mais il veut certainement parler de l'acide sulfurique concentré ordinaire à 66° B ϵ , puisqu'il fait allusion à la grande avidité de ce mélange acide pour l'eau, et, d'ailleurs, personne ne songerait, dans l'industrie, à employer de l'acide nitrique de densité 1,52, dont le prix est très élevé, pour le mélanger avec de l'acide sulfurique dilué, quand il est si facile d'employer le mélange beaucoup plus économique d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique faible.

Les assertions de Wyss-Naef ont été reproduites sans commentaire dans un livre récent du Dr Süvern « Die Künstliche Seide » (La soie artificielle).

Il eût été extrêmement précieux pour l'industrie du coton-collodion de pouvoir accepter comme correctes les descriptions détaillées de Wyss-Naef sur le procédé employé à Besançon. C'eût été d'ailleurs un exemple presque unique de générosité de la part d'un industriel de faire ainsi cadeau d'un procédé qui a été tenu jusqu'ici rigoureusement secret pour tous ses concurrents. Malheureusement ce n'est pas le cas. Dans le premier mémoire que j'ai publié en 1899, en collaboration avec Weintraub⁽²⁾, nous avons déjà montré qu'en suivant exactement les instructions de Wyss-Naef, même au bout de trois jours il reste encore un peu de cellulose inaltérée, que le produit final contient 12,74 % d'azote, qu'il diffère entièrement de celui décrit dans le mémoire de l'auteur au point de vue de son action sur la lumière polarisée, et qu'enfin il ne contient que 19 % de matière soluble dans l'alcool étheré. Nous avons invité publiquement M. Wyss-Naef à expliquer ces contradictions; mais sans obtenir aucune réponse.

En raison de l'importance de ce sujet, j'ai répété avec Bebie l'opération telle que la décrit Wyss-Naef, mais cette fois à une température un peu plus élevée, car nous avons appris que telle était la pratique dans les fabriques de soie artificielle. Les chiffres suivants montrent qu'en opérant ainsi on économise un peu de temps, mais que le produit obtenu diffère autant de la nitrocellulose « soluble » que dans nos expériences antérieures.

Température	Durée de la nitration Heures	Azote %	Solubilité %	Rendement %
30°	4	12,53	17,14	160,2
40°	7	13,12	15,54	143,1

Il ne restait pas de coton inaltéré. A la lumière polarisée, les fibres offraient une légère coloration bleu d'acier.

Jusqu'à plus ample informé, je suis donc obligé d'admettre que les indications de Wyss-Naef sur la fabrication du coton-collodion sont absolument inexactes, et je dois m'en tenir aux résultats des expériences que j'ai faites moi-même dans mon propre laboratoire.

Résumons maintenant la discussion de ces expériences.

Au-dessus de 10 % d'azote, la solubilité de la nitrocellulose décroît rapidement. A partir de l'hexanitrocellulose ou au-dessous, les composés obtenus sont insolubles, comme l'avait déjà indiqué Vieille. L'hexa et la tétranitrocellulose solubles obtenues par Eder au moyen de mélanges acides très chauds, ou par l'action de la potasse alcoolique sur les produits de nitration supérieure, sont évidemment d'une nature toute différente, puisqu'il est impossible d'en régénérer de la cellulose au moyen de chlorure ferreux. Il faut donc les considérer non pas comme des celluloses nitrées, mais comme des éthers nitriques d'autres hydrates de carbone.

Si la proportion d'eau dans le mélange acide atteint 25 % ou plus⁽³⁾, la nitration ne peut être, effectuée complètement, même par une action de 24 heures. Dans le n° 12, il restait du coton inaltéré, même après trois jours d'action, dans la proportion de 4,1 % du coton primitif; la portion nitrée contiendrait alors 6,78 % d'azote et consiste en tétranitrocellulose. Mais, comme je l'ai mentionné dans la section II, le dosage du coton non transformé, et par conséquent celui de l'azote dans l'autre portion, ne peuvent être qu'approximatifs en pareil cas.

En présence d'une quantité d'eau supérieure à 25 %, la nitration est de moins en moins complète. Au début, il y a encore une légère nitration; puis, par la suite, il ne se forme plus que de l'oxycellulose, comme on peut s'en rendre compte par la solubilité partielle ou totale dans l'alcali dilué, par la précipitation au moyen des acides ou de l'alcool, par la coloration intense au moyen des matières organiques basiques, enfin par la réduction de la liqueur de Fehling et la formation de composés avec la phénylhydrazine.

La structure morphologique des produits est fortement altérée par l'augmentation de la proportion

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1899, p. 469.

(2) *Moniteur scientifique*, novembre 1899, p. 808.

(3) Le mémoire original porte : « Si la proportion du mélange acide atteint 25 % ou plus... » Il y a évidemment erreur (Note du traducteur).

d'eau dans les mélanges d'acides. Jusqu'à 15 % d'eau, la structure primitive n'est pas modifiée. A 18 % d'eau, les fibres présentent une certaine contraction et l'on n'observe plus la torsion caractéristique de la fibre de coton. Lorsque la proportion augmente au delà de 18 %, les fibres se désagrègent en petites particules qui se feutrent en masses globulaires. Cette action destructive atteint son maximum pour une teneur en eau comprise entre 23 et 25 % d'eau ; avec des acides plus dilués, la structure fibreuse est beaucoup moins affectée ; mais, si l'action est prolongée, les fibres se désagrègent encore en éléments plus courts.

Dans une autre série d'expériences, nous avons recherché si le fulmicoton préparé, comme je l'ai recommandé, au moyen de mélanges acides contenant de 8 à 11 % d'eau, peut être *moins résistant à l'eau bouillante* que ceux préparés avec des acides plus concentrés. Bien que cette hypothèse nous parût peu vraisemblable, nous avons cherché à la contrôler.

Dans ce but, nous avons fait simultanément deux nitrations :

1° Avec le mélange habituel, c'est-à-dire 69,14 H²SO⁴, 23,91 HAZO³ 6,07 H²O et 0,88 Az²O⁴ ;

2° Avec un mélange contenant 63,64 H²SO⁴, 25,25 HAZO³ et 10,82 H²O.

Les deux échantillons furent traités de la même manière à l'eau froide, à l'eau chaude et à l'eau bouillante. On dose leur teneur en azote et l'on détermine leur degré d'explosibilité.

Les résultats, contenus dans le tableau suivant, montrent que le fulmicoton préparé d'après nos indications ne perd pas plus d'azote, par ébullition avec l'eau, que le fulmicoton préparé avec des acides plus concentrés.

Numéros	Mode de traitement	Produit 1		Produit 2	
		Azote %	Explosion	Azote %	Explosion
1	Lavé un demi-jour à l'eau froide et un jour à l'eau chaude	13,45	161° (3'9")	13,64	158° (3'5")
2	Lavé un demi-jour à l'eau froide et un jour à l'eau chaude	13,48	170° (4'40")	13,49	163° (4'30")
3	Lavé un demi-jour à l'eau froide, un jour et demi à l'eau chaude et bouilli pendant deux heures (aucune réaction acide dans l'eau)	13,47		13,50	
4	Le même, bouilli pendant cinq heures	13,35		13,45	

Au lavage, le produit n° 2 se comporte exactement comme le n° 1 ; il y a une perte inappréciable d'azote, le produit 2 en contenant toujours un peu plus que le n° 1 ; mais cette différence ne présente absolument aucune importance, pas plus d'ailleurs que la petite différence que l'on observe dans les propriétés explosives.

Bien entendu, cette dernière question ne pourrait être résolue définitivement que par des essais répétés sur une grande échelle, et ce n'est pas à nous qu'il appartenait d'élucider la question des différences qui peuvent exister dans les propriétés balistiques.

D. — Influence de la température.

Les expériences décrites dans la section III, C ont toutes été faites à la température ordinaire et duraient 24 heures. Il s'agissait ensuite de déterminer dans quel sens le processus de la nitration est modifié par la température. Nous avons étudié cette question séparément pour le fulmicoton et pour le coton-collodion.

Pour le fulmicoton on a opéré sur un poids de coton aussi voisin que possible de 2,5 gr. La nitration a été opérée au moyen d'un mélange de 30 grammes d'acide nitrique (densité 1,52) et de 90 grammes d'acide sulfurique (densité 1,84). La durée de l'opération ne pouvait être prolongée commodément au delà de 7 heures, car la température devait être notée continuellement au cours de la nitration.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après. Les « rendements » se rapportent à 100 parties de coton employé ; les « pertes en cellulose » sont calculées, pour 100 parties de cellulose employée, d'après la formule $100 - b(1 - 0,0201 a)$, dans laquelle b représente le rendement pour 100 parties de cellulose et a le nombre de centimètres cubes de AzO dégagés par 1 gramme de nitrocellulose.

Température	Azote %	Rendement %	Perte de cellulose %	Numéros
0° { 1/2 heure . .	10,71	152,29	traces	1
0° { 7 heures . .	13,19	173,29	traces	2
10° { 7 heures . .	13,37	175,78	—	3
15° { 7 heures . .	13,38	175,61	—	4
19° { 1/2 heure . .	12,72	166,14	—	5
19° { 7 heures . .	13,39	175,56	—	6
40° { 1/2 heure . .	13,07	172,32	traces	7
40° { 7 heures . .	13,06	169,62	1,61	8
60° { 1/2 heure . .	13,08	169,18	1,95	9
60° { 1/4 heures 1/2	13,07	162,05	5,67	10
60° { 1/4 heure . .	13,07	161,23	6,52	11
80° { 1/2 heure . .	13,12	125,17	27,45	12
80° { 3 heures . .	13,12	81,52	52,76	13

De ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. A mesure que la température s'élève, la vitesse de nitration augmente rapidement. A 10°, la teneur en azote atteinte au bout d'une demi-heure n'est que de 10,71. A 19°, elle atteint 12,72; à 40°, 13,07 (maximum réalisable à cette température), et à 80°, cette teneur est réalisée au bout d'un quart d'heure seulement.

2. La teneur en azote du produit obtenu tombe un peu lorsqu'on passe de la température ordinaire (10° à 19°) à 40° (la différence est de 13,39 à 13,06 % d'azote), mais reste pratiquement la même lorsqu'on nitre à 60° ou 80°.

3. L'influence de la température, dans le processus de la nitration, se fait surtout sentir sur le rendement qui diminue constamment à mesure que l'on passe de la température ordinaire aux températures élevées. Cette particularité ne s'observe pas dans la dissolution de la cellulose elle-même; la cellulose se nitre rapidement, et la nitrocellulose formée se dissout alors partiellement, avec d'autant plus de rapidité que la température est plus élevée.

4. En nitrant à haute température, la structure de la cellulose se trouve altérée. La fibre se sectionne et devient fragile; celle que l'on obtient à 60° ou 80° se présente, après dessiccation, sous forme d'une fine poudre fibreuse.

Si le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique est supérieur à 3 : 1, la perte de rendement et la solubilité que l'on élève en élevant la température de nitration sont encore plus prononcées. Avec 11 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, une élévation de température de quelques degrés a le même effet qu'une élévation de température de 20° ou 30° pour un rapport d'acides égal à 3 : 1.

Il est également nécessaire de déterminer, pour chaque température, la durée d'action des acides la plus convenable. A la température ordinaire, il y a, à cet égard, une marge assez considérable; mais, aux températures plus élevées, on observe que la teneur en azote croît d'abord, puis décroît ensuite par une action plus prolongée. Ainsi, le même mélange acide (3 : 1) à la température de 32°, donne les teneurs en azote que voici :

Durée d'action (en minutes)	Azote %
5.	13,27
15.	13,44
30.	13,47
60.	13,50
120.	13,40

Dans ce cas spécial, le maximum d'action a donc été obtenu après une heure d'action.

Si nous examinons toutes les circonstances du problème, nous pouvons conclure que, dans la fabrication du fulmicoton, la pratique qui consiste à ne pas dépasser la température de 25° pendant la nitration est parfaitement justifiée. C'est dans ces conditions que l'on obtient une teneur maximum en azote et un rendement maximum dans un temps raisonnable.

Nous passons maintenant au coton collodion. Dans la fabrication industrielle de ce produit, on adopte fréquemment une température un peu supérieure à la température ordinaire. Pour le coton-collodion, nous avons employé le mélange acide mentionné dans la section III, C, Expérience 7, c'est-à-dire : 38,95 H²SO⁴, 42,15 HAZO³, 18,90 H²O. Les résultats ont été les suivants :

Numéros	Température	Durée de la nitration Heures	Azote %	Solubilité dans l'alcool éther %	Rendement %
14	17°	4	11,50	95,60	155,1
15	17°	24	11,59	99,81	156,2
16	40°	4	11,49	99,58	148,1
17	60°	1/4	11,46	99,71	146,7
18	60°	4	10,81	99,82	152,0

A 17°, la nitration est pratiquement achevée au bout de 4 heures; le rendement est plutôt plus élevé qu'à 40°, mais la solubilité n'est pas aussi bonne; le produit se dissout à la fois plus lentement et moins complètement.

A 40°, la solubilité est excellente, le rendement nettement moins bon, et la teneur en azote est normale.

A 60°, on obtient sensiblement les mêmes résultats au bout d'un quart d'heure; au delà de cette limite, la teneur en azote s'abaisse. A cette température la structure du coton est en grande partie détruite.

L'expérience 17 montre qu'à 60° on obtient à peu près la même teneur en azote et la même solubilité qu'à 40° en 4 heures; mais l'altération de structure semble avoir d'autres conséquences, car j'ai appris de source très autorisée que le coton-collodion obtenu à température aussi élevée ne donne pas une soie végétale susceptible d'être filée. Il est probable que la transformation de la structure morphologique est accompagnée d'une transformation de la molécule de cellulose.

Notre conclusion est qu'une température voisine de 40° est la plus favorable pour la préparation du coton collodion, car on obtient ainsi un maximum de solubilité dans un temps raisonnable (4 heures) sans changement de structure de la fibre et sans grand danger de rendre l'action des acides par trop profonde.

(A suivre)

TANNERIE

**De la production de couleurs fixes sur tous genres de cuir
par l'emploi de sels de titane combinés à des matières tannantes
ou à des couleurs mordantes.**

Par M. le Dr Carl Dreher.

On sait que l'oxyde de titane possède la propriété de former des laques colorées en se combinant avec des matières tannantes ou avec des mordants tels que : extrait de bois et alizarine.

On s'est servi de cette propriété pour obtenir des couleurs fixes sur les fibres animales, telles que la laine et la soie. Les méthodes de mordantage et de teinture employées en combinaison avec l'usage des sels de titane sont entièrement analogues aux procédés de mordantage et de teinture par les sels de chrome et d'aluminium ; ainsi, par exemple, la laine est d'abord traitée dans la solution saline chauffée et elle est finalement teinte dans le bain bouillant de teinture. La soie au contraire est préalablement mordancée par immersion dans des solutions de titane et soumise à l'action du bain bouillant de teinture.

Certaines substances colorantes telles que le tannin ont été proposées comme agent de dissolution des sels de titane, le mélange étant alors employé pour effectuer le mordantage de la teinture dans un seul et même bain, ou pour l'impression sur tissu, dans lequel cas, la substance colorante et le mordant sont fixés sous l'action de la vapeur.

Tous ces procédés de teinture basés sur l'emploi de sels de titane et qui sont similaires à l'emploi des mordants d'alumine ou de chrome, pour le traitement de fibres animales, n'ont donné aucun résultat pratique, par suite du prix de revient élevé des sels de titane, comparativement au prix des mordants ordinaires.

Les teintes obtenues par ces procédés ne sont pas plus fixes que celles produites par les mordants anciennement employés ; il n'est d'ailleurs pas difficile d'obtenir les différentes nuances dues aux sels de titane par un mélange approprié de substances colorantes.

On sait également que les sels de titane employés pour le traitement de matières autres que les fibres animales, par exemple, pour le traitement des cuirs tannés au moyen d'un tannin végétal, permettent d'obtenir des résultats qui ne sont pas réalisables avec des mordants anciennement employés. Ainsi, par exemple, le cuir tanné et traité par les sels de titane présente une coloration légère en jaune.

Les nuances jaunes, obtenues par le traitement des cuirs complètement tannés au moyen des sels de titane antérieurement au procédé qui fait l'objet de ce travail, sont bien fixes, mais elles n'ont également aucune valeur pratique parce que les couleurs sont trop claires et qu'elles ne peuvent être rendues plus foncées, même en employant une solution de sels de titane très concentrée à 5 %, par exemple.

Il faut probablement chercher la cause de ces résultats insuffisants dans le peu de force ou puissance colorante que possède la combinaison de titane et de tanin, et, aussi, dans la masse volumineuse produite par le précipité du titano-tannin, pour un mélange de solutions à 5 % de titane et de tannin, par exemple, lequel précipité bouche immédiatement les pores du cuir et rend ainsi impossible toute pénétration ultérieure des sels de titane dans le cuir, empêchant ainsi le contact intime de la substance tannante avec le cuir et, par conséquent, la teinture complète de ce dernier.

De plus, le susdit précipité se redissout dans l'eau en cas de dilution ultérieure, à moins qu'il ne soit combiné avec la substance de la peau ou avec la gélatine de cette dernière. Il est donc évident que la partie de la solution de titane et de tannin qui se trouve en contact intime avec la substance de la peau ou avec le cuir lui-même reste seule adhérent, au cuir.

La peau se comporte, avec la solution de tanin et d'oxyde de titane, exactement de la même manière qu'avec le tanin seul, c'est-à-dire, qu'elle forme une combinaison insoluble. Quand on ajoute de la peau en poudre ou de la gélatine dans une solution de titane et de tanin, la couleur jaune est immédiatement précipitée et peut être lavée à l'eau sans se redissoudre.

Le précipité de tanin et de titane seul est non seulement soluble dans l'eau, mais aussi dans l'alcool et dans l'acétone, et il ne possède conséquemment pas les propriétés d'une laque proprement dite, laquelle donne des combinaisons insolubles de mordants à base métallique. Les agents tannants n'agissent donc pas sur les sels de titane à la façon des mordants proprement dits, qui forment avec les sels de titane des composés insolubles à coloration foncée, comme c'est le cas, par exemple, pour les extraits de bois et l'alizarine.

Pour obtenir des nuances très fixes et à coloration foncée sur le cuir au moyen des sels de titane et des agents tannants, on ne traite pas du cuir complètement tanné avec des sels de titane comme dans les procédés employés jusqu'à ce jour, mais on agit seulement sur la peau dégarnie qu'on traite alternativement avec l'agent tannant et les sels de titane. Le cuir ainsi produit présente une couleur foncée très agréable, ce qui prouve sa fixité, et il est uniformément coloré dans toute son étendue.

Le procédé de tannage lui-même ne se trouve pas autrement modifié par l'introduction de sels de titane, le tannage est effectué comme à l'ordinaire, mais au lieu de tanner immédiatement la peau, on la met à tremper dans une solution froide de sels de titane à 1 % par exemple, puis la liqueur tan-

nante est ajoutée ; après rinçage du cuir légèrement tanné, on l'immerge pendant plusieurs heures dans une solution de titane, et, après que le procédé de tannage a été complété, on traite ce cuir par une solution de sels de titane à 1/2 %, laquelle solution peut, dans ce cas, être portée à une température de 40° C. Le cuir est alors lavé complètement et achevé de la manière usuelle.

Le cuir plus mince peut d'abord être tanné avec des liqueurs concentrées à environ 1° B_e, puis soumis au traitement par le titane, le tannage étant ensuite complété avec des liqueurs plus concentrées, après quoi le cuir est traité une seconde fois dans une solution de sels de titane.

Dans ce qui va suivre, les agents tannants proprement dits et les principes colorants pour le cuir peuvent être considérés séparément, l'insolubilité du précipité de titane étant produit par des moyens équivalents, et, en particulier, par des mordants tels que : bois jaune fustet, bois d'Inde, bois rouge de Guinée, et autres analogues ou par l'alizarine qui forme avec les sels de titane des laques colorées insolubles dans l'eau. Le cuir se comporte différemment des fibres animales lorsqu'on le traite avec des mordants proprement dits.

La peau aussi bien que le cuir produisent des laques colorées de composés titaniques déjà à froid, tandis qu'avec la laine, par exemple, il est nécessaire d'aller jusqu'à la température d'ébullition afin de fixer les laques de titane ; la soie montre moins d'affinité que la peau ou le cuir pour ces laques de titane, et elle doit également être bouillie si l'on veut obtenir des nuances foncées.

Les propriétés gélatineuses de la peau semblent favoriser la formation des laques ; ainsi, un mélange de sels de titane et de bois d'Inde à 1 %, qui montre une formation notable de laque par ébullition prolongée, produit un précipité abondant de laque noire de titane et de bois d'Inde qui se forme immédiatement à froid lorsqu'on traite le dit mélange avec de la gélatine ou avec de la peau pulvérisée, comme cela est le cas dans les analyses.

Si on considère les bois de teinture, tels que : bois d'Inde, bois de Guinée, fustet et autres, on voit qu'ils montrent des propriétés tannantes similaires à celles des agents tannants végétaux, ordinaires et forment sur le cuir les laques de titane déjà à froid. Il est possible d'obtenir des couleurs très fixes dans toutes les nuances des laques de titane sur ce même cuir, en traitant la peau avec des décoctions de bois tinctoriaux et subséquemment avec des solutions de titane ou par traitement alternatif avec des sels de titane et de décoctions de bois de teinture. Pour obtenir les couleurs jaunes, on peut effectuer le tannage en employant les agents tannants ordinaires et du fustet quercitron, des couleurs noir brun avec l'extrait de châtaigner ou autres bois de teinture analogues ; en mélangeant ces agents de teinture avec le bois d'Inde et le bois rouge de Guinée, on peut naturellement produire toutes les couleurs désirées se rangeant depuis le noir du pur bois d'Inde au rouge brun de la laque du bois rouge de Guinée et au jaune. Toutes les teintes ou nuances du jaune, du brun, du vert olive jusqu'au noir peuvent être réalisées de cette manière.

Lorsqu'un tannage pénétrant n'est pas autrement nécessaire, comme, par exemple, pour les peaux minces, telles que les peaux de mouton ou de chèvre et autres analogues ou pour d'autre genre de cuir, le procédé est réalisé en traitant avec des décoctions de bois de teinture ou avec des mélanges de celle-ci et des agents tannants de la manière connue. Ensuite les peaux sont soumises à un traitement par les solutions de titane, à 1 % par exemple, par immersion dans la liqueur froide ou tiède pendant plusieurs heures (de préférence 12 heures), ou bien la peau est d'abord traitée avec une liqueur tannante faible, ensuite avec une solution de titane, puis le tannage est achevé et suivi par un traitement dans une solution de titane ; ou bien encore, la peau est préparée avec une solution de sels de titane et elle est ensuite soumise à un traitement alternatif avec des décoctions de bois de teinture, soit seule, soit en mélange avec des agents tannants, suivant la couleur désirée et avec des solutions de titane.

En procédant de cette manière et en employant du bois d'Inde, par exemple, on obtient du cuir d'une coloration noir foncé de grande fixité et résistant bien au frottement ; le bois rouge donne un cuir de coloration rouge brun, tandis qu'avec le bois fustet, le cuir devient jaune brun, avec des mélanges d'un agent tannant et de bois rouge additionné d'une légère quantité de bois d'Inde, le cuir prend la teinte brun tabac.

J'ai constaté que l'oxyde de titane, fraîchement précipité par l'ammoniaque d'une solution d'acide chlorhydrique et bien lavé jusqu'à devenir plus facilement soluble, est facilement dissous par les acides concentrés, tels que l'acide chlorhydrique, sulfurique ou azotique, en solutions concentrées. En diluant la solution de manière qu'elle contienne environ 1 % d'oxyde de titane, ce dernier sera de nouveau précipité, surtout si on chauffe la solution. Si ces acides eux-mêmes sont dilués à environ 5 %, ils ne dissolvent plus l'oxyde de titane qu'avec grande difficulté, la solubilité étant seulement légèrement augmentée par la présence de sels alcalins des acides ; mais l'oxyde de titane de ces solutions sera de nouveau précipité si on dilue la solution ou si on la chauffe. D'autres acides minéraux plus faibles, tels que l'acide sulfureux, dissolvent l'oxyde de titane avec grande difficulté, ou pas du tout, des traces de cet oxyde de titane sont dissoutes par d'autres acides à l'exception de l'acide fluorhydrique. Cet acide est un des meilleurs dissolvants, surtout en présence des sels alcalins des acides respectifs. Parmi les acides organiques, les meilleurs dissolvants sont l'acide oxalique et l'acide tartrique, spécialement en présence de sels alcalins de l'acide respectif. Ces solutions ne sont pas influencées ni par ébullition, ni par dilution et, par conséquent, elles conviennent donc très bien pour la teinture. Aucun précipité d'oxyde de titane ne se forme si on chauffe une solution de ces sels d'oxyde de titane à laquelle des sulfates ou chlorures alcalins neutres ont été ajoutés. Le fait observé par d'autres chimistes et qui est signalé, par exemple, dans le brevet anglais n° 5712 (1896), qu'il est nécessaire pour le mordant de contenir très peu ou pas du tout de sulfate ou de chlorure alcalin pour l'emploi avec certaines couleurs, de manière à empêcher la formation d'une laque insoluble avant que la laque et la couleur soient capables de pénétrer la fibre, est dû à la décomposition des chlorures employés dans le procédé de teinture ; à ce point de vue, il est indifférent que le sulfate ou le chlorure alcalin soit em-

ployé. L'addition de faibles quantités de chlorure alcalin ou de sulfate alcalin en présence de mordants n'influence pas non plus l'action des sels doubles des acides oxalique, tartrique ou fluorhydrique sur l'alcali et le titane, ces sels étant employés de préférence pour la teinture dans des solutions diluées. Des quantités plus grandes de sels alcalins peuvent naturellement occasionner un précipité par un simple déplacement. Si on dilue ces sels doubles de titane à environ 1 % et si on les mélange à des solutions également concentrées de mordants, le chauffage prolongé est seul capable de produire une certaine formation de laque.

Cependant, la précipitation de l'oxyde de titane a lieu en présence de mordants, si on traite dans la solution la peau ou le cuir qui absorbent les laques de titane plus facilement que d'autres matières et en particulier que les fibres animales, employées exclusivement auparavant. Ainsi tous genres de cuir peuvent être teints avec des laques de titane à une température plus basse que celle nécessaire dans le traitement de la laine ou de la soie par le titane.

La laine qui a été mordancée avec des sels de titane n'absorbe les matières colorantes que par ébullition avec les solutions colorantes ou par ébullition avec les sels de titane et le mélange de teinture, tandis que le cuir est déjà très bien coloré dans une solution froide ou tiède. La soie absorbe également la couleur de laque de titane plus difficilement que le cuir, mais plus facilement cependant que la laine. Si on laisse séjourner pendant 12 heures, par exemple, de la laine ou de la soie simultanément avec du cuir tanné dans une solution froide de sels doubles ou de fluorures de titane et de potassium à 1 % et dans une solution d'extrait de bois d'Inde à 2 1/2 %, on constatera après le lavage que le cuir tanné est déjà devenu presque noir, tandis que la laine est devenue légèrement grise et que la soie présente une coloration bleu gris terne. Si on porte toute la masse à la température de 40° C, la teinte bleue devient quelque peu plus foncée que lorsque l'opération a lieu à froid, mais toujours, le cuir est beaucoup plus foncé.

Cette méthode de teinture du cuir avec des sels de titane et des mordants est particulièrement avantageuse parce que l'opération peut se faire à froid ou à une température modérée. Pour des teintes plus légères, on peut employer des liqueurs plus diluées à une température d'environ 40° C. les proportions de la solution étant, par exemple, 3,5 gr. de sel de titane et 3,5 gr. d'extrait de bois d'Inde pour 1 litre d'eau. Pour des teintes plus foncées, on emploie des concentrations plus fortes, par exemple, des solutions de 10 grammes pour 1 litre.

Je ne puis cependant opérer aussi en soumettant d'abord le cuir à un mordantage dans une solution froide de titane à environ 5 %, la coloration jaune produite est ensuite teinte avec des mordants, avec ou sans addition de sel de titane.

Pour produire des nuances plus foncées, il est préférable d'immerger le cuir dans une solution de la substance tinctoriale de 1 à 5 %, après quoi le cuir est lavé et teint dans une solution de titane à 1/8 % par exemple, avec ou sans addition de substances tinctoriales, telles que : bois d'Inde, fustet, bois rouge ou alizarine.

En ce qui concerne le cuir dont le tannage a été effectué en employant une matière minérale (cuir au chrome, cuir tanné à l'alun), les oxydes métalliques retenus dans le cuir influencent fortement la coloration.

Il a été déjà mentionné que les sels de titane sont très instables et qu'ils conviennent mieux que les mordants ordinaires (mordants à l'alumine et au chrome) pour fournir le métal servant à la formation de laque et particulièrement en présence de peau, gélatine et cuir. De même, la séparation de l'oxyde de titane se fait plus facilement que la séparation du dit oxyde d'avec d'autres mordants par addition d'alcalins, de carbonate d'alcalins et d'alcalino-terreux (hydroxyde de calcium par exemple). La précipitation peut également être effectuée par l'emploi de sels à faible réaction alcaline tels que : silicate de soude, ou de potasse, borax, phosphate de soude et autres analogues; en outre, on peut également employer comme précipitants les sels alcalins neutres d'un certain nombre d'acides inorganiques qui sont incapables de dissoudre l'oxyde de titane tels que : les sels alcalins de l'acide ferrocyanhydrique, de l'acide sulfocyanique, et les sels de l'acide chromique, de l'acide sulfureux, de l'acide arsénieux, puis les sels des acides organiques faibles renfermant le groupe COOH, tels que l'acide formique, les acides gras, l'acide oléique, les acides sulfoniques, les phénols et autres composés organiques formant des sels alcalins solubles dans l'eau; dans tous ces composés, l'acide est plus faible que l'acide formant le sel de titane.

En présence de teintes mordantes, la précipitation peut également être produite par un certain nombre d'autres sels alcalins; ainsi les sels alcalins de l'acide ferricyanhydrique et les chlorates agissent comme précipitants en présence du bois d'Inde.

Si le mélange d'une solution de chlorure de potassium et de titane à 1 % avec une solution d'extrait de bois d'Inde également à %, qui, si elle est bouillie seule, montre une très légère formation de laques, est additionné des sels précipités et chauffé seulement pendant un temps très court, une formation abondante de laque noire se produit, si on emploie des acétates de potassium, la formation de laque se fait déjà à froid. Dans tous ces cas, l'oxyde de titane est mis en liberté, tandis que l'acide provenant de l'oxyde de titane se combine avec l'alcali en libérant ainsi l'acide plus faible de ce dernier tel que : l'acide acétique, l'acide formique, l'acide sulfureux, l'acide ferricyanhydrique, les acides gras et autres analogues qui sont incapables de dissoudre l'oxyde de titane. Tous les sels alcalins et un certain nombre de sels alcalins neutres d'acides faibles agiront donc comme un précipitant de l'oxyde de titane en présence de teintes mordantes et ils aideront par conséquent à la formation des laques.

Cette propriété est utilisée pour obtenir différentes couleurs sur le cuir, soit à froid, soit à une température modérée d'environ 40° C., au moyen des sels de titane et des dites teintes mordantes, les sels rendant les nuances beaucoup plus foncées et par conséquent facilitent grandement la formation des laques.

En vue de réaliser cette partie du procédé, le cuir tanné est, par exemple, immergé pendant 12 heures dans un mélange d'une solution de fluorure de potassium et de titane à 1 % et d'une solution d'extrait de bois d'Inde à 3 % (extrait solide) ; le cuir reçoit ainsi une coloration bleu noir et est ensuite porté sans être lavé dans une solution de phosphate de soude ou d'acétate de sodium de 1 à 5 %, soit à froid, soit à une température d'environ 40° C. La coloration qui est ainsi obtenue est d'une nuance noire beaucoup plus foncée que si le cuir avait été rincé après son passage dans la teinture. La seconde liqueur sert donc à solidifier et à fixer la laque qui pourrait ne pas avoir encore été développée.

Des solutions alcalines très diluées peuvent seules être employées pour ce but, par exemple, une solution de carbonate de sodium à 1/10, des solutions plus concentrées étant capables d'endommager le cuir.

L'emploi de sulfites neutres, d'hyposulfites, de chlorates, de chromates doit être prescrit dans le cas où les substances colorantes employées sont influencées par le soufre provenant de l'acide sulfureux mis en liberté, ou par l'action oxydante de l'acide chlorique.

Les chromates produisent un fonçage très marqué de la couleur pour les nuances claires employées sur le cuir, ceci étant dû à l'oxydation des agents tannants dans le cuir et à la formation de composés colorés foncés.

La fixation de la laque est également produite par les hydroxydes alcalins des métaux, tels que la solution d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydroxyde d'étain dans l'alcali, solutions mieux connues sous le nom de solutions d'aluminates et de stannates.

Un effet similaire est produit par les sels solubles correspondants des métaux terreux et des alcalino-terreux, de même que par les sels solubles dans l'eau et provenant des métaux lourds et des acides ; parmi ces sels, je puis mentionner les acétates, les formiates des alcalino-terreux et des métaux terreux (acétate de calcium, acétate d'alumine et de chrome, etc.) une action analogue par les sels correspondants des métaux lourds ainsi que par les sulfates et les chlorures basiques tels que : sulfate de chlorure d'aluminium, et sulfate de chlorure basiques de chrome. Tous ces sels agissent comme précipitants pour l'oxyde de titane et comme adjuvants pour la formation de laques. La précipitation se produit généralement déjà à froid et très rapidement lorsqu'on chauffe le liquide.

Si ces sels sont employés comme auxiliaires dans l'opération de la teinture ; ou bien, ils servent à effectuer le mordantage préalable du cuir, ou bien, ils sont ajoutés directement à la teinture, ou bien, le cuir est traité avec le mélange de matières colorantes et de sels de titane, puis ensuite avec les sels ci-dessus mentionnés ; dans le premier cas, on emploie de l'alun basique ou de l'acétate d'aluminium à 3° B^e par exemple, et on teint ensuite au moyen d'un mélange de matières colorantes et de sels de titane à 40° C., ce qui produit une coloration plus foncée et plus prononcée sur le même genre de cuir, que si le mordant n'était pas employé. Les sels peuvent être ajoutés directement à la solution, ou encore, le cuir peut d'abord être traité avec la solution de matières colorantes en mélange avec le titane, comme il a été indiqué ci-dessus. Les laques étant ensuite fixées au moyen de la solution saline déjà mentionnée, soit à froid, soit à une température de 40° C., la concentration de la solution saline doit être de préférence 1 1/2 à 2° B^e.

Il est donc encore à remarquer ici qu'en employant des solutions trop concentrées de ces sels, le précipité d'hydroxyde qui se dépose sur le cuir peut devenir très abondant. Ceci est par exemple le cas pour le précipité d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydroxyde de chrome, si l'on fait usage de l'alun basique ou du sulfate de chrome. Avec ces sels, si l'on chauffe la solution de sel de titane ou de matière colorante, la coloration obtenue aura la nuance caractéristique de la base du sel employé, ainsi par exemple avec le bois d'Inde, la couleur obtenue n'est pas bleue, mais bleu violet, nuance qui ressemble fortement à celle de la laque de bois d'Inde et d'alumine. Si le cuir tanné est d'abord mordancé avec ces sels, le tannate du métal employé, c'est-à-dire le tannate d'alumine ou de chrome ou autre analogue, se forme sur le cuir. Ce composé influence très favorablement la formation de laques. Il est donc préférable, dans beaucoup de cas, de provoquer une formation abondante de tannates sur le cuir en vue de teinture subséquente avec le mélange de titane et de substances colorantes. Ceci est obtenu dans le cas du cuir tanné, en employant du cuir fortement tanné, ou en saturant le cuir avec une faible solution tannante à 1 % par exemple, avant de lui faire subir le mordantage dans une solution saline. Ou bien le cuir peut être traité avec une liqueur tannante faible durant l'opération du foulage, dans tous les cas où ce foulage est reconnu nécessaire pour assouplir le cuir.

Dans tous les cas où le cuir tanné n'est pas rincé après le traitement avec les sels sus-mentionnés, ces derniers agissent dans le bain de teinture absolument comme s'ils avaient été ajoutés directement dans ce bain. Les sels basiques employés dans ce but, le sulfate ou le chlorure basique d'aluminium ou de chrome, par exemple, sont obtenus par addition d'une solution de carbonate de soude à la solution froide de sels neutres en quantités non suffisantes pour produire la précipitation de l'hydroxyde, c'est-à-dire 20 % de la quantité de sulfate d'aluminium ou de chrome présente.

Ainsi qu'il a été dit pour ces sels, les sels suivants peuvent également être employés pour provoquer la formation de laques : tous les autres sels neutres d'alumine, les sels neutres de chrome et de métaux lourds, les sulfates, chlorures, nitrates de métaux terreux et de métaux lourds, tels que : sulfates d'alumine, sulfate de chrome, alun, sulfate de zinc, de manganèse, de cuivre, de nickel, de cobalt et autres métaux. En chauffant, par exemple, une solution de fluorure de potassium et de titane avec du sulfate d'alumine, il se forme un précipité blanc d'un composé de titane insoluble dans l'eau qui produit immédiatement la laque de titane de la substance colorante se trouvant dans la solution.

D'autres sels neutres ne produisent pas eux mêmes un précipité d'oxyde de titane s'ils ne sont pas en présence de la substance colorante ; l'oxyde de titane étant seulement précipité sous la forme de laque conjointement avec les mordants.

Si les acétates ou autres sels de métaux formant des laques avec les substances mordantes se trou-

vent dans la solution, on doit éviter un excès de ces sels pour ne pas altérer la pureté des nuances produites.

Il est préférable de soumettre d'abord le cuir au mordantage dans une solution de sel à 5 %, puis de laisser égoutter la liqueur, et d'employer ensuite le mélange de matière colorante et de titane.

Le cuir tanné, par exemple, est mordancé avec une solution de sulfate d'alumine à 30° B^e ou de sulfate de cuivre à 5° B^e, le cuir est trempé pendant 6 heures dans cette solution, puis on le laisse égoutter et on teint pendant 20 minutes à une température d'environ 40° C., pour des couleurs noires. La solution est composée de 2,5 gr. de fluorure de titane et de potassium, et de 5 grammes d'extrait de bois d'Inde par litre de liqueur ; pour la couleur jaune, on peut employer du sel de titane au même degré que précédemment et 2 grammes d'extrait de bois fustet par litre de liqueur de teinture, pour le rouge brun, on emploiera la solution de sel de titane comme ci-dessous et 5 grammes d'extrait de bois rouge par litre.

Si on traite, c'est-à-dire si on mordance du cuir tanné au moyen de ces sels, une partie des tannates sont précipités sur le cuir, en particulier lorsqu'on emploie les acétates et des formiates de métaux lourds, bien qu'une faible quantité de tannate soit également formée en employant les sulfates, les chlorures ou les nitrates de ces métaux.

Cependant ces sels, comme c'est le cas avec les autres sels ci-dessus mentionnés, auront une influence favorable sur la formation de laques sans intervention de tannates, ainsi, par exemple, si on fait une épreuve avec une quantité convenable (30 centimètres cubes d'une solution de fluorure de potassium et de titane et une solution de 1 % de bois d'Inde, à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution des dits sels à 5 %, il y aura une formation de laques, soit à froid, soit en chauffant légèrement). Cette épreuve démontre en tout cas, d'une manière bien évidente, que les solutions de substances colorantes et de titane précipitent la laque plus rapidement en présence des sels ci-dessus mentionnés c'est-à-dire des sulfates, chlorures, nitrates de métaux lourds et de métaux terreux et des acétates de métaux lourds.

Ces mêmes sels peuvent aussi être convenablement employés lorsqu'on trempe d'abord le cuir dans la solution de substance colorante et de titane (trempage pendant 12 heures dans une solution froide de bois d'Inde et de titane à 1 %) et qu'on traite ensuite ce cuir immédiatement après et sans l'avoir rincé pendant 15 à 20 minutes avec une solution desdits sels, soit à froid, soit en chauffant légèrement à 40° C. par exemple ; le cuir ainsi traité au moyen des solutions de ces sels présente une coloration plus foncée que celui qui a été rincé directement comme il a été indiqué plus haut à propos d'une variante du procédé. Les sels de cuivre employés pour la préparation des cuirs de coloration plus claire, jaune ou rouge par exemple, troublent facilement les couleurs par suite de la formation de laques cuivrées, on doit donc s'en servir avec précaution. Les sels de métaux, dont une petite quantité suffit déjà à troubler les nuances, doivent être complètement écartés.

J'ai constaté que la précipitation immédiate de laque de titane peut être produite en faisant digérer le mélange des solutions de sels de titane et de mordants colorants avec des hydroxydes ou oxydes des métaux terreux (hydroxyde d'aluminium et de chrome) ou avec des oxydes de métaux lourds, solubles dans l'acide.

La laque de titane se produit d'abord, puis la laque colorante est ensuite formée, si la base métallique convient pour cette formation. Ainsi, par exemple, en faisant digérer de l'hydroxyde d'aluminium avec une solution de sel de titane et de bois d'Inde, il se forme immédiatement un précipité noir qui est absolument différent de la coloration bleue de la laque de bois d'Inde et d'alumine. Une action semblable se produit dans le cas de l'hydroxyde de chrome.

Les oxydes et les hydroxydes de manganèse, de zinc, de cobalt et de nickel, l'oxyde d'antimoine et autres ont une action similaire. Ces oxydes lorsqu'ils sont traités avec du bois d'Inde seul, ne donnent des laques qu'avec difficulté, et encore ces laques n'ont qu'une coloration très légère, tandis que la laque de titane apparaît presque pure dans sa couleur foncée. Une réaction semblable se produit dans le cas de l'hydroxyde d'étain ; en outre de la liqueur stannique colorée en rouge violet, il se forme spécialement une laque noire de titane. Les sels insolubles de métaux, dont le principe acide peut être facilement mis en liberté par le principe acide combiné à l'oxyde de titane, ont une action analogue à celle des oxydes et des hydroxydes ; parmi ces sels, il convient de mentionner les carbonates insolubles, les chromates, les ferrocyanures, les ferricyanures des métaux lourds. Pour appliquer cette réaction au cuir, celui-ci est d'abord saturé de sel métallique soluble, de préférence par humectage avec une solution à 1 % de sulfate de zinc, sulfate de manganèse, sulfate de cuivre et autres analogues. L'hydroxyde du carbonate est précipité par entraînement subséquent au moyen d'une solution à 1 % d'alcalin et de carbonate alcalin, tandis que le chromate, le ferro et ferricyanure sont précipités par les sels solubles des acides respectifs, par exemple le chromate neutre de sodium ou le ferrocyanure de potassium respectivement.

Le résultat est le même avec les sels insolubles d'une série d'acides organiques et de composés organiques qui sont précipités de la même manière que les combinaisons d'acides sulfoniques, phénols et d'acides organiques contenant le groupe COOH et qui sont capables de dissoudre l'oxyde de titane par exemple, l'acide salicylique, l'acide benzoïque et autres analogues.

Dans tous les cas où des oxydes métalliques se trouvent déjà déposés sur le cuir par suite du procédé de tannage employé, le traitement par les sels de titane a pour résultat de dissoudre immédiatement l'oxyde considéré au moyen de l'acide qui se trouve combiné avec l'oxyde de titane et de libérer le dit oxyde de titane ; le cas se présente avec le cuir au chrome, le cuir à l'alun et le cuir tanné au moyen d'agents végétaux et minéraux. Cette réaction est exactement la même que quand le cuir a été mordancé avec des oxydes et des hydroxydes.

Le cuir au chromé et le cuir à l'alun montrent par suite une grande affinité pour la couleur lorsqu'on les traite avec des mélanges de sels de titane et de mordants. Pour ces genres de cuir, le mor-

dançage préliminaire avec les sels ci-dessus mentionnés est moins nécessaire que dans le cas du cuir tanné résultant d'un tannage végétal.

Le mordantage spécial avec les hydroxydes ou l'emploi d'autres adjuvants et, en particulier, la précipitation des tannates, est cependant à recommander d'autant plus que, par dissolution des oxydes métalliques, le cuir ayant perdu son agent tannant minéral se trouve affaibli.

Pour la teinture du cuir au chrome ou du cuir à l'alun, on peut traiter directement avec le mélange de matières colorantes et de sel de titane; pour produire la teinte noire, on peut employer, par exemple, 3,5 gr. d'oxalate d'ammonium et de titane et 5 grammes d'extrait de bois d'Inde pour 1 litre de teinture, puis traiter pendant 20 minutes à 60° C. (On sait que la coloration du cuir au chrome peut être produite à une plus haute température que s'il s'agissait de cuir tanné ordinaire). Ou bien on peut d'abord mordancer le cuir par un hydroxyde ou un carbonaté, puis procéder à la teinture comme il est ci-dessus indiqué. Ceci est à recommander spécialement pour la teinture du cuir à l'alun qui est de préférence mordancé d'abord avec des sels basiques d'alumine ou chlorure basique d'aluminium ou un aluminat alcalin), puis teindre à la manière déjà mentionnée avec le sel de titane et la matière colorante mélangée. Il est également possible de réaliser le procédé en trempant d'abord le cuir dans une solution froide à 1 % de sel de titane et de matière colorante, le cuir est ensuite traité par les alcalis, carbonates alcalins et autres sels alcalins ou neutres qui accélèrent la formation de laques et fixent la teinte sur le cuir comme il a été expliqué.

Lorsqu'on travaille le cuir tanné à l'alun, il est également préférable de tremper ce cuir dans des solutions diluées de bois tinctoriaux ou d'alizarine à environ 1 % pendant plusieurs heures avant de teindre avec le mélange de titane et de matière colorante.

J'ai déjà indiqué que les tannates d'oxydes métalliques insolubles dans l'eau aident spécialement à la formation de laques, d'autant plus qu'ils sont facilement décomposés par le traitement aux sels de titane et aux mordants, de manière à former le sel métallique de l'acide et la laque du mélange d'oxyde de titane et de matière colorante, cette laque étant ordinairement mélangée avec les tannates de titane. Ensuite, on peut obtenir un précipité noir de laque de bois d'Inde outre le composé jaune de tannin titanique par addition d'une solution de bois d'Inde à un composé de tannin (par exemple le tannate d'alumine), ce dernier étant facilement précipité par le traitement au moyen d'un acétate (acétate d'aluminium avec le tannin). Le composé de titane et de tannin étant de pouvoir colorant très faible, et étant en outre soluble dans l'eau, n'influence pas autrement la couleur du cuir quand la teinte est foncée; mais lorsque la teinte est claire, il provoque une légère coloration jaunée.

Pour réaliser cette partie du procédé on emploie, par exemple, du cuir au chrome qui est d'abord mordancé par trempage durant quelques heures dans une liqueur tannante faible, à environ 1 % de tannin, puis on égoutte et on traite avec une solution d'acétate à 1 % (acétate d'aluminium, par exemple), ou bien, avec une solution diluée d'un sel basique tel que l'acétate basique d'aluminium (si on emploie des métaux lourds, les sels solubles avec les acides minéraux, acides chlorhydrique, sulfurique ou nitrique produisent la précipitation de tannates sur le cuir). Le cuir est ensuite rincé, puis teint avec le mélange de matière colorante et de titane préparé comme suit: 3,5 gr. d'oxalate d'ammonium et de titane et 2 grammes d'extrait solide de bois d'Inde par litre d'eau.

Etant donné que les tannates ont une grande influence sur la formation de laques, le procédé n'est pas seulement recommandable pour le cuir au chrome, mais aussi pour le cuir tanné à l'alun et pour le cuir provenant d'un tannage végétal.

Si le cuir tanné végétalement est tanné à saturation, il n'exige pas un traitement préparatoire spécial par les agents tannants, mais il est toujours avantageux d'humecter ce cuir avec une liqueur tannante faible avant de le mordancer avec des sels métalliques. Le cuir qui doit être assoupli est foulé avec une liqueur tannante faible, puis mordancé avec des composés qui précipitent l'acide tannique. La propriété des tannates de provoquer la formation de laques sur la matière à colorer, est déjà montrée par le fait que le coton qui a été mordancé avec des tannates, par exemple, avec du tannin et du tartre émétique, donne lieu à une couleur noire foncée de laque de bois d'Inde et de titane lorsqu'on le teint avec le mélange de matière colorante et de sel de titane (par exemple 3,5 gr. d'oxalate de titane et 3 grammes d'extrait de bois d'Inde par litre de liqueur de teinture), tandis que, d'autre part, le même coton, lorsqu'il est traité par le bois d'Inde sans titane, n'éprouve aucune coloration, le coton qui n'a pas été mordancé devient seulement gris clair lorsqu'il est traité avec le même mélange de titane et de bois d'Inde.

Dans tous les cas analogues, le bois d'Inde produit une coloration noire sur le coton qui a été mordancé avec d'autres tanins tels que tannate d'aluminium, tannate de zinc, tannate de cuivre, tannate de cobalt, tandis que s'il n'y a pas de sel de titane en présence, le bois d'Inde produit seulement une coloration faible ou pas de coloration du tout sur ces mordants.

Ce tannate d'aluminium produit une couleur violette et le tannate de cuivre donne un gris bleu. En employant le fustet, il se produit une couleur jaune foncé ou rouge brun foncé par le traitement du coton après mordantage avec le mélange de matières colorantes et de sels de titane.

Tous les adjuvants ci-dessus mentionnés pour la formation de laques peuvent naturellement être employés avec les mêmes résultats non seulement pour le cuir tanné, mais pour tous genres de cuirs: cuir au chrome, cuir à l'alun, cuir chamoisé et autres analogues, lorsque ces différents cuirs sont colorés avec des sels de titane et la substance de teinture.

Il convient également de mentionner que ces agents et sels colorants aussi bien que les sels de titane et les mordants peuvent également être appliqués au cuir en brossant le liquide sur la surface de ce même cuir, de façon que, par cette méthode, il est possible de teindre le cuir en le brossant avec la teinture. Mais les couleurs sont alors naturellement moins régulières et moins uniformes que si la teinture était effectuée par immersion dans le liquide. En ce qui concerne le procédé chimique auquel donne lieu la production de couleurs par cette méthode, par suite de l'action des sels de titane seuls

et en présence de mordants et adjuvants pour la formation de laques, les remarques suivantes peuvent être indiquées comme un sommaire des réactions qui se produisent.

Par l'addition d'alcalis, de carbonates alcalins et d'autres agents alcalins, tels que les hydroxydes de métaux alcalino-terreux (lait de chaux) ou par addition de solutions alcalines, d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de zinc et autres analogues (aluminates et stannates alcalins) aux solutions de sels de titane, l'oxyde de titane est précipité, tandis que l'acide du sel de titane se combine avec l'alcalin ou avec l'alcalino-terreux ou avec le métal terreux. La même réaction se produit par l'action d'oxydes et d'hydroxydes métalliques accompagnés par la formation de sels métalliques et la précipitation d'oxyde de titane. En employant des carbonates, l'acide carbonique est mis en liberté, mais à part cela, la réaction demeure la même qu'avec les sels ci-dessus mentionnés.

Si pour aider à la formation des laques on emploie des acétates, formiates, ferricyanures, sulfocyanures, chlorates alcalins ou autres sels déjà mentionnés dans ce but, les sels alcalins correspondant à l'acide le plus fort qui était combiné avec l'oxyde de titane, tandis que l'acide le plus faible, l'acide acétique, par exemple, est incapable de dissoudre l'oxyde de titane, se trouvent mis en liberté.

En employant d'autres sels solubles des mêmes acides, l'oxyde de titane est également mis en liberté et les nouveaux sels de la base métallique sont formés avec l'acide le plus fort, tandis que l'acide le plus faible est mis en liberté.

Si on emploie des sels basiques, ils sont naturellement neutralisés, si on emploie des sulfates ou chlorures d'aluminium, les sels de titane forment eux-mêmes une combinaison insoluble qui produit une laque absolument comme l'oxyde de titane lui-même, avec tous les autres sels tels que : les sels de chrome et les sels de métaux lourds, le principe acide de l'oxyde de titane est mis en liberté, ou bien il se combine pour former un sel acide de la base métallique correspondante.

En présence de tannates métalliques insolubles et en présence de mordants, la laque insoluble de colorant et de titane se trouve formée en outre du composé jaune de titane et de tanin qui est facilement soluble, l'acide qui se trouve être en combinaison avec l'oxyde de titane ou l'acide tannique se trouve mis en liberté.

Une réaction analogue avec mise en liberté de l'acide se produit par l'emploi de sels facilement décomposables d'autres acides organiques ou d'autres acides contenant le groupe COOH, tels que l'acide salicylique, l'acide benzoïque qui sont incapables de dissoudre l'oxyde de titane.

Il résulte, de ce qui précède, que par l'emploi de sels de titane qui forment des laques plus facilement que d'autres mordants tels que les mordants à l'alumine et au chrome, il est possible de teindre à froid ou à une température modérée avec les nuances des laques de titane.

Il est par conséquent possible d'employer les sels de titane pour teindre différentes substances, le cuir, par exemple, avec des nuances fixes qui seraient endommagées par le traitement à chaud, ébullition, etc., lequel est employé dans le cas d'autres mordants. Par suite des caractères gélatineux que présente la substance du cuir, ce dernier a la propriété d'accélérer et de provoquer fortement la formation de laques de titane. Si on les compare sous ce rapport aux fibres en général, animales ou végétales, les propriétés et la manière d'être du cuir lorsqu'on le traite avec des agents tannants et avec des bois de teinture, sont également différents de celles des fibres en général, d'autant plus qu'il est capable de se combiner aux agents tannants, de même qu'aux teintures de bois, en sorte que la teinture en présence des sels de titane se trouve grandement facilitée.

Jusqu'à présent, il a été impossible d'appliquer les laques à la coloration du cuir avec un degré suffisant de fixité, à l'exception de la laque de tannate de fer et de la laque de fer et de bois d'Inde pour le noir. Cette difficulté se trouve donc supprimée par l'emploi du procédé décrit, d'autant plus que les laques colorantes de titane surpassent, en fixité, les teintures d'aniline qui étaient jusqu'ici exclusivement employées pour préparer le cuir coloré. Ce procédé réalise donc évidemment un grand perfectionnement dans l'art de la teinture, puisqu'il permet de teindre une matière de valeur en toutes couleurs désirées avec une fixité égale à celle obtenue sur les fibres auxquelles les diverses laques colorées étaient appliquées sur une grande échelle.

Il convient également de mentionner que le noir produit à l'aide des sels de titane présente une résistance beaucoup plus grande au frottement que le noir ordinaire à l'oxyde de fer; de plus, le cuir n'est pas détérioré par la saturation avec l'oxyde de titane, tandis que l'action contraire de l'oxyde de fer sur la matière du cuir rend ce dernier fragile et cassant. En outre, comme la laque de fer est beaucoup moins colorée que la laque de titane, il faut en employer une quantité beaucoup plus grande pour obtenir la même nuance noir foncé.

Rapport adressé à l'Association internationale des chimistes des industries du cuir sur les méthodes en usage pour la détermination du tannin.

Par M. H. J. Procter.

(*Leather Trades Rev.* Juillet et août 1901).

Il existe actuellement deux méthodes classiques pour le dosage commercial des matières tannantes : celle de l'Association Internationale des Chimistes des Industries du cuir, qui est presque universellement employée en Europe, et celle de l'*Association of Official Agricultural Chemists of the United States* dont l'usage est à peu près aussi répandu en Amérique.

En vue de l'adoption d'une méthode type unifiée, désirée également par les deux associations, une comparaison des deux méthodes a été faite avec le plus grand soin au laboratoire des Industries du cuir du Yorkshire Collège ; nous exposerons plus loin un résumé des résultats obtenus.

Dans l'état actuel des connaissances scientifiques, il est impossible, dans certains cas, d'établir une distinction bien nette entre les véritables tannins et les autres matières qui sont plus ou moins absorbées par la peau et qu'on désigne, pour cette raison, sous le terme général de « matières tannantes ». La teneur en matières tannantes dépend, dans une certaine mesure, de la méthode analytique employée, et pour les usages commerciaux, le point le plus important est que la méthode adaptée soit uniforme et capable de donner des résultats concordants lorsqu'elle est appliquée par des chimistes différents ; la question de savoir si une méthode donne des résultats élevés ou bas, n'a qu'une importance secondaire, à condition qu'elle soit universellement adoptée.

Pour se rendre compte du degré d'uniformité qu'on pourrait attendre de méthodes différentes, il a été envoyé, à tous les chimistes anglais qui ont bien voulu entreprendre le travail, des échantillons de quatre extraits choisis avec soin, à savoir : un bois de chêne de Slavonie, mimosa D, extrait mixte ; décoloré chimiquement, un extrait de hemlock et un extrait solide de quebracho, ainsi que de la poudre de peau, catégorie n° 5, la même qui est fournie aux membres anglais de l'Association internationale, et enfin les papiers à filtrer nécessaires.

Parmi les chimistes à qui le travail a été confié, trois seulement ont véritablement l'habitude des analyses commerciales, les autres sont des chimistes consciencieux et dignes de confiance, mais n'ont pas le même degré d'expérience spéciale.

Pour se prononcer de façon équitable sur la concordance des différentes méthodes, on a calculé dans chaque série « l'erreur moyenne d'expérience » par la méthode généralement employée par les chimistes et les physiciens. Le résultat qu'on obtient ainsi donne une évaluation de la concordance des expériences individuelles ainsi que la moyenne des séries, et il est évident que lorsqu'il ne s'agit que d'un petit nombre d'essais, un seul résultat présentant un écart considérable élèvera notablement l'erreur moyenne, non seulement à cause de l'écart lui-même, mais parce qu'il fait varier la moyenne de l'ensemble.

Dans tous les cas indiqués dans le rapport, l'erreur moyenne de toute la série d'essais a été donnée, mais chaque fois qu'un ou plusieurs des résultats présentaient un écart considérable avec la moyenne générale prouvant qu'une cause particulière d'erreur s'était produite, de nouveaux calculs ont été faits en éliminant ces résultats. A cet égard, il y a lieu de se montrer indulgents pour les résultats obtenus par les chimistes de l'Association américaine pour lesquels la méthode par agitation était relativement nouvelle ; avec un peu plus de pratique, ces résultats auraient certainement été plus concordants.

En laissant de côté la question très importante de l'échantillonnage au sujet de laquelle l'Association américaine ne donne aucune instruction, la première différence avec la méthode de l'Association internationale est la force de la solution à employer ; l'AOAC prescrit 0,8 gr. de « matières solubles » par 100 centimètres cubes, tandis que l'IALTC a adopté l'année dernière 0,35 à 0,45 gr. de « matières tannantes » pour 100 centimètres cubes.

Dans le cas des extraits de bois de chêne et de beaucoup d'autres matières, ces deux réglementations signifient la même chose en pratique ; mais avec le quebracho et certaines substances renfermant des matières tannantes peu solubles, la première indique une solution trop forte pour être d'un emploi commode. On a pu constater les avantages de la modification apportée.

Boegh a démontré que si l'on obtient la première moitié de l'extrait au-dessous de 50°, le reste peut être extrait, dans la plupart des cas, à la chaleur de la vapeur, sans perte sensible.

Dans la solution des extraits à analyser, la AOAC prescrit de chauffer à 50°, de bien remuer, de laisser refroidir avant de peser, de dissoudre à une température de 80° C. et de laisser refroidir lentement toute la nuit ; la IALTC prescrit de chauffer l'extrait seulement quand il est trop épais pour qu'on puisse le bien mélanger autrement ; mais dans les autres cas, on le mélange simplement en remuant. On dissout ensuite la quantité d'extrait nécessaire dans l'eau bouillante, on refroidit rapidement sous le robinet et on porte le tout à un volume rigoureusement déterminé. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et un peu moins ennuyeuse ; mais on a assuré en Amérique que, dans certains cas, le refroidissement rapide augmente la proportion de matières insolubles de l'extrait ; cette objection est sérieuse, si elle est exacte.

Dans les deux cas, après refroidissement, on mélange bien l'extrait, on en prélève une portion qu'on évapore pour déterminer la teneur en matières solides et en eau de l'extrait primitif ; une autre méthode consiste à dessécher une petite portion pesée de l'extrait primitif.

La méthode prescrite pour sécher diffère légèrement des méthodes de l'IALTC et de l'AOAC.

La solution d'extrait est ensuite filtrée ; la IALTC prescrit le papier 605 S et S, et la AOAC le papier 590 S et S avec permission d'ajouter du sulfate de baryum dans les cas où on ne peut obtenir

autrement un filtrat clair. Le papier 605 est un papier épais, durci par l'acide qui, dans presque tous les cas, donne un filtrat clair, mais filtre avec une extrême lenteur.

Le papier 590 est un papier poreux, d'un prix un peu élevé, purifié par les acides chlorhydrique et fluorhydrique et qui filtre rapidement, mais ne suffit pas seul à donner un filtrat clair avec les li- queurs de hemlock et de quebracho.

Comme les deux papiers absorbent des traces de matières solubles, la IALTC prescrit de filtrer 200 centimètres cubes avant de prélever 30 centimètres cubes pour déterminer la teneur en matières solubles, tandis que l'AOAC ne demande que 150 centimètres cubes. L'addition de sulfate de baryum prescrite est peu usitée en Amérique où l'on estime que le kaolin donne de meilleurs résultats et est moins sujet à traverser le filtre.

Il est évident qu'en comparant les deux méthodes, plusieurs points sont à considérer :

1° Y a-t-il un effet produit quand on chauffe l'extrait à 50° dans les cas où celui-ci peut être suffi- samment mélangé sans cela ?

2° Le refroidissement lent ou rapide affecte-t-il la solubilité ?

3° Quels sont la méthode et le papier les plus propres à donner rapidement un filtrat clair et à produire un minimum d'absorption des matières tannantes.

4° Dans quelle mesure les résultats sont-ils influencés par les modes d'évaporation et de séchage ?

Pour répondre à ces questions, on a demandé à chacun des chimistes de faire les expériences sui- vantes :

Dissoudre chacun des quatre extraits d'après les deux méthodes en marquant les solutions des lettres A et B. Filtrer des portions séparées de chaque solution sur du papier 605 (A¹ et B¹) et sur du papier 590 (A² et B²) ; de plus, faire des essais avec la baryte et le kaolin, en évaporant et en séchant 50 cen- timètres cubes des filtrats selon les règles prescrites dans chaque méthode.

Le tableau suivant représente les résultats de l'évaporation des solutions non filtrées, A représentant la méthode de l'IALTC et B, celle de l'AOAC.

TABLEAU I

	Numéros des déterminations	Moyenne g/o	Erreur moyenne g/o	Différence maximum g/o
Bois de chêne :				
A.	6	41,57	0,62	1,6
B.	5	41,58	0,50	1,3
A et B.	11	41,57	0,58	1,6
Mimosa D :				
A.	6	49,90	0,46	1,4
B.	5	50,04	0,45	1,1
A et B.	11	49,97	0,45	1,4
Hemlock :				
A.	7	40,53	0,43	1,0
B.	5	40,92	0,62	1,3
A et B.	12	40,66	0,50	1,4
Sol. Quebracho :				
A.	8	87,4	0,93	2,3
B.	7	88,0	1,11	3,1
A et B.	15	87,67	1,11	3,7

Le premier point digne de remarque est la moyenne d'erreur très grande de toutes les détermina- tions faites par les deux méthodes. Ceci ne peut se produire quand on pèse ou quand on dissout l'échantillon original, mais s'explique par des différences, soit quand on dessèche, soit quand on pèse le petit résidu séché. La rapidité avec laquelle les résidus absorbent l'eau sur la balance, constitue une difficulté énorme, si l'on considère que 1 milligramme sur le résidu correspond à 0,2 g/o.

En ce qui concerne les différentes méthodes de dessiccation, le Dr A. Turnbull a fait les expériences suivantes qui se sont trouvées confirmées dans un travail sérieux. La AOAC prescrit l'emploi de capsules plates en porcelaine d'au moins 6 centimètres de diamètre. Après avoir évaporé à siccité sur le bain-marie, les capsules sont séchées, soit pendant 24 heures dans une étuve à eau, 8 heures dans une étuve à air à 106-111° C. ou jusqu'à consistance de poids dans le vide à 70° C.

La IALTC ne prescrit pour la capsule ni forme, ni dimension déterminées et il est devenu évident que la forme de la capsule a peu d'importance ; dans une capsule plate, l'évaporation est un peu plus rapide et la capsule ronde est moins rapidement oxydée.

L'étuve à vide, lorsqu'on en a une à sa disposition, est assurément préférable, mais on peut obtenir des résultats exacts avec l'étuve à air à 105°. A des températures au-dessous de 100°, la dessiccation des solutions renfermant de la catéchine est trop lente et entraîne probablement une grande oxydation.

Pour revenir à la comparaison des méthodes, on remarquera que, dans chaque cas, le résultat moyen est légèrement plus élevé par la méthode B que par la méthode A, surtout dans le cas de que- bracho solide, on ne chauffe pas avant de peser.

Il est probable que lorsqu'il s'agit de quebracho ou d'autres extraits très concentrés, la détermina- tion de la teneur en eau et en matières solides serait plus exacte si l'on desséchait 0,5, par exemple, de la substance originale sans solution ou, tout au plus, après l'addition d'un peu d'alcool.

Nous donnons plus loin les résultats des expériences sur la solution et la filtration.

Il y a, pour chaque extrait, quatre séries d'expériences ; la méthode de l'IALTC qui consiste à re-

froidir rapidement sous le robinet avec le papier 605 ; la même méthode avec le papier 590 ; et la méthode de l'AOAC par refroidissement rapide avec le papier 605, puis avec le papier 590. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU II

Extrait	I. A. L. T. C			
	Détermination	Moyenne %	Moyenne d'erreur %	Ecart maximum %
Bois de chêne :				
Papier 605	5 (1)	49,46	9,195	9,5
» 590	4 (1)	41,68	0,515	1,1
Mimosa D :				
Papier 605	7	49,34	0,48	1,6
» 590	6	49,50	0,64	1,8
Hemlock :				
Papier 605	6	37,65	0,48	1,5
» 590	6	39,55 (3)	0,24	0,7
Quebracho :				
Papier 605	7	79,45 (3)	1,94	5,5
» 590	5	85,90 (3)	0,29	3,4
A. O. A. C.				
Bois de chêne :				
Papier 605	3 (1)	40,3	0,52	0,9
» 590	4 (1)	40,8	0,51	1,2
Mimosa :				
Papier 605	6	49,55	0,57	1,8
» 590	6	49,70	0,63	1,2
Hemlock :				
Papier 605	5	37,50 (3)	0,48	1,2
» 590	6	38,62 (3)	0,75	1,5
Quebracho :				
Papier 605	4	79,75	0,88	2,0
» 590	5	84,62	1,15	2,7

Si nous discutons les résultats de ces déterminations, nous voyons que l'opinion des chimistes américains, qui estiment que le refroidissement lent donne des résultats plus élevés au point de vue des matières solubles, avec le même papier à filtrer, n'est pas justifiée. D'une manière générale, les résultats sont un peu plus élevés par le refroidissement rapide. On remarquera aussi que, du moins lorsque la différence est sensible, le refroidissement rapide donne la moyenne d'erreur la moins forte, de sorte que la méthode de refroidissement de l'IALTC est nettement préférable ; elle a, de plus, le mérite d'être rapide et commode.

La comparaison des papiers à filtrer ne donne pas d'indications aussi claires et en ce moment on fait des essais pour établir un moyen de correction plus scientifique.

On a constaté que l'addition de 3 grammes de kaolin purifié à 150 centimètres cubes de la solution d'extrait qu'on a fait passer sur un filtre 590, suivis de 50 autres centimètres cubes filtrés pour l'analyse, donnait, dans chaque cas, un filtrat clair, que la durée de l'opération était moins longue qu'avec le papier 605 seul, tandis que l'absorption par le filtre était moindre, excepté dans le cas du mimosa D, qui contenait, évidemment, des matières facilement séparées par absorption.

Les chiffres suivants pourront servir de comparaison avec ceux du tableau II, mais on devra se rappeler qu'ils représentent des déterminations individuelles et qu'ils ne peuvent prétendre à la même exactitude que les moyennes du tableau.

Teneur en matières solubles. Filtration au kaolin. — Bois de chêne, 41,5 % ; mimosa II, 49,0 % ; hemlock, 38,7 % ; quebracho solide, 80,2 %.

Il n'y a donc pas de motif sérieux pour que le Congrès rejette la filtration par le kaolin et c'est probablement la meilleure méthode pour obtenir un filtrat exempt de fines matières en suspension. Il est également évident que la limpidité absolue (même l'absence d'opalescence) est nécessaire pour obtenir des résultats concordants dans le cas d'extraits troubles ; avec le quebracho solide, la différence la plus forte entre les filtrats clairs par le papier 605 et par le kaolin n'est que d'environ 1/2 % et en faveur de celui-ci, tandis que les filtrats troubles accusent, avec le papier 590 seul, une proportion de 5 à 6 % de matières en suspension.

Il ne semble pas y avoir de raison péremptoire pour adopter du papier quantitatif coûteux comme le 590 pour la filtration des extraits ; l'élimination des silicates par l'acide fluorhydrique n'est importante que lorsqu'on doit calciner le papier et le Dr Klenk (Ledermark) a démontré que le papier dans une condition acide absorbe plus de matière tannante qu'après avoir été neutralisée, fait qui s'est trouvé confirmé par les expériences de l'auteur.

(1) Un chimiste a été omis à cause de résultats présentant un écart considérable.

(2) Solution un peu trouble dans deux déterminations sur sept. — (3) Solution trouble.

Détannisation. — Le tannin est éliminé de la solution dont on a déterminé la teneur en matières solubles par le traitement à la poudre de peau et l'on détermine de nouveau ce qui reste de matières solubles en évaporant une quantité mesurée, ce qui donne la teneur en matières non tannantes solubles, et, en soustrayant de la teneur en matières solubles, on obtient la teneur en matières tannantes absorbées par la peau.

Quoique, dans tous les cas, le principe soit le même, le détail des méthodes présente des différences considérables. C'est Berthold Neiss, de l'Institut de recherches de Vienne, qui a, le premier, énoncé le principe.

La « méthode par le filtre » a été imaginée par l'auteur et perfectionnée dans ses détails par Weiss ; elle est devenue la méthode classique type de l'IALTC La méthode par agitation de l'AOAC est due, je crois, au Dr Yocum.

En dehors de ces deux méthodes, il y a la « méthode Palmer » inventée par M. A. N. Palmer, qui est la méthode officielle, de l'IALTC pour l'analyse des liqueurs usées.

Dans la méthode par le filtre, la poudre de peau absorbante et réduite en poudre fine est introduite dans une petite cloche en verre munie d'un siphon ; après l'avoir graduellement imprégnée de liqueur tannante, on actionne le siphon ; on rejette la première portion qui contient des traces de peau dissoute et on évapore 50 centimètres cubes pour l'analyse.

Dans la méthode par agitation, la poudre est soigneusement lavée à l'eau, immédiatement avant d'être employée ; une portion déterminée de la peau bien exprimée, mais pourtant mouillée encore, est agitée mécaniquement pendant 5 à 10 minutes avec une portion de liqueur mesurée et filtrée sur un entonnoir tamponné d'ouate ; on évapore 50 à 100 centimètres cubes en tenant compte de l'eau qui a été introduite avec la poudre mouillée.

La méthode Palmer est une sorte de compromis entre les deux méthodes que nous venons d'indiquer : la poudre est lavée avec une petite quantité de la liqueur même et agitée à la main dans une cloche à robinet avec une nouvelle portion à laquelle on fait ensuite traverser la peau en se servant de la cloche comme filtre.

Le tableau III donne la moyenne des résultats obtenus par les trois méthodes ; les liqueurs employées ont été préparées en mélangeant les liqueurs obtenues par les deux méthodes de solution, de manière à avoir une quantité suffisante et une moyenne convenable. Dans certains cas, les résultats présentant un écart considérable ont été éliminés et ces chiffres sont marqués d'un ⁽¹⁾.

TABLEAU III. — NON TANNINS

	Méthode par le filtre			
	Détermination	Moyenne	Moyenne d'erreur	Ecart maximum
Bois de chêne	7	13,95	0,33	1,0
Mimosa	8	11,09	1,25	3,9
	7 ⁽¹⁾	16,73	0,79	2,3
Hemlock	9	12,88	0,05	1,9
	8 ⁽¹⁾	12,72	0,03	1,1
Quebracho	8	11,36	2,11	7,2
	5 ⁽¹⁾	11,36	0,34	0,5
	Méthode par agitation			
	Détermination	Moyenne	Moyenne d'erreur	Ecart maximum
Bois de chêne	5	15,64	1,04	2,4
	4 ⁽¹⁾	15,08	0,10	0,2
Mimosa	6	13,10	1,02	9,0
	5 ⁽¹⁾	12,84	1,56	2,2
Hemlock	6	14,43	1,11	2,8
	4 ⁽¹⁾	13,77	0,21	0,4
Quebracho	7	15,25	1,59	4,1
	5 ⁽¹⁾	14,46	1,00	2,6
	Méthode de Palmer			
	Détermination	Moyenne	Moyenne d'erreur	Ecart maximum
Bois de chêne	4	17,3	0,72	1,7
Mimosa D	6	17,2	1,83	4,2
Hemlock	6	16,3	1,01	2,3
Quebracho	8	17,9	1,51	3,9

On remarquera que, dans le cas de ces trois extraits typiques, la méthode par le filtre est celle qui donne le résultat le plus bas en non-tannins et, le plus élevé, par conséquent, en matières tannantes ; ceux de la méthode par agitation sont plus bas de 2-3 % en moyenne et ceux de la méthode Palmer, de 4-5 %.

(1) Un chimiste a été omis à cause de résultats présentant un écart considérable.

Mais si ce résultat en lui-même ne prouve ni l'exactitude, ni le contraire, il semble probable que la méthode qui accuse l'absorption la plus grande est celle qui tend le plus vers un maximum déterminé qui ne peut être dépassé.

On sait toutefois, que ce maximum comprend des matières autres que les tanins proprement dits ; de sorte que cet argument n'a pas grande importance, quoiqu'il supprime une difficulté commerciale, à savoir qu'il est plus simple d'élever que d'abaisser un résultat commercial, résultat plus important en somme pour les vendeurs que pour les acheteurs !

Si l'on envisage la moyenne d'erreur, la méthode de Palmer se montre d'une infériorité marquée par rapport aux deux autres. Entre la méthode par le filtre et la méthode par agitation, il n'y a guère le choix. Pour se faire une idée de l'exactitude rigoureuse qu'on peut espérer atteindre dans des conditions favorables, une série de six dosages de non tannins ont été faits parallèlement par M. Blockey sur de l'extrait de bois de chêne, avec de la poudre de Freiberg et à l'aide de chaque méthode. Les résultats ont été les suivants :

Méthode par le filtre. — Moyenne, 13,61 ; moyenne d'erreur, 0,059 ; écart maximum, 0,16 %.

Méthode par agitation. — Moyenne, 16,02 ; erreur moyenne, 0,135 ; écart maximum, 0,38 %.

L'exactitude est un peu plus grande avec la méthode par le filtre, quoique, dans les deux cas, la moyenne d'erreur soit négligeable.

Le résultat, dans le cas de la méthode par le filtre, se rapproche beaucoup de la moyenne obtenue avec la poudre mixte envoyée, mais par la méthode par agitation, il est d'environ 1/10 plus élevé que ceux marqués d'une étoile, c'est-à-dire que la moyenne probable de la poudre envoyée qui concorde exactement avec la moyenne des cinq déterminations faites avec cinq poudres de provenance différente (principalement de Vienne), fournies par J.-C. Parkes. La présence d'une trace d'acide semble essentielle pour obtenir de bons résultats par agitation.

Dans le but de se rendre compte dans quelle mesure les deux méthodes étaient influencées par des différences de poudre, cinq déterminations ont été faites avec chaque méthode par M. Blockey pour reconnaître la teneur en non tannins de l'extrait de bois de chêne ; celui-ci s'est servi des cinq poudres de différente provenance, envoyées par le Dr Parkes aux chimistes anglais. Les résultats ont été les suivants :

Méthode par le filtre. — Moyenne 13,56 ; moyenne d'erreur, 0,53, écart maximum, 1,2 %.

Méthode par agitation. — Moyenne 15,08 ; moyenne d'erreur, 0,22 ; écart maximum, 0,5 %.

La méthode par agitation a donc été moins influencée par les différences de la poudre (Vienne).

Pour mieux s'assurer encore de la possibilité d'employer la méthode par agitation avec des poudres très différentes, un extrait de bois de chêne (non pas celui analysé ci-dessus, mais celui qui a donné 14,2 % de non-tannins par la méthode par le filtre) a été traité par la méthode par agitation avec une poudre faite avec la sciure de peau de buffle brute.

A cet effet, on a simplement décanté à l'acide sulfureux, lavé à l'eau à plusieurs reprises, séché, d'abord à l'air frais, puis à l'étuve ; ensuite on a broyé de nouveau et laissé absorber l'humidité. Cette poudre était grossière, granuleuse et si peu absorbante (probablement par suite de la présence d'une trace d'acides gras) qu'il a été tout à fait impossible de s'en servir dans le filtre ; mais elle était totalement exempte de chaux et d'acide. Agitée pendant 10 minutes, elle a donné un résultat de 22,7 % en non tannins et en 20 minutes, de 18,4 % ; dans les deux cas, on n'a pu obtenir de filtrat clair, dépourvu de couleur.

On a fait alors une nouvelle expérience en ajoutant 10 centimètres cubes d'acide acétique N/1 au dernier litre de l'eau de lavage et en exprimant la poudre comme d'habitude. On a obtenu aussitôt un filtrat clair et brillant, exempt de couleur et deux autres semblables qu'on a agités l'un pendant 10 minutes et l'autre pendant 20 minutes ; tous deux ont donné un résultat de 15 %.

La méthode par le filtre et la méthode par agitation prétendent chacune être moins ennuyeuse ; et c'est probablement vrai dans les deux cas, lorsqu'on opère par cette dernière, ainsi qu'on le fait couramment en Amérique ; la méthode par agitation est plus rapide quand on fait simultanément un grand nombre d'analyses et la méthode par le filtre, quand on n'a besoin que de quelques déterminations. A l'appui de ceci, M. Alsop assure qu'il a fait, en un jour, 120 déterminations de non-tannins avec un seul aide de laboratoire.

A cet effet, toute la quantité de poudre de peau nécessaire avait été lavée et pressée en une fois.

Avec quelque expérience, il est facile de décider d'une manière suffisamment approximative quelle quantité de poudre de peau mouillée est nécessaire pour chaque analyse ; cette quantité est pesée et ajoutée dans chaque cas, les flacons agités pendant 5 minutes et, en même temps, on dessèche 10 grammes de poudre mouillée pour déterminer la correction à faire pour l'eau afin de l'appliquer à toutes les déterminations.

D'autre part, avec l'excellente poudre de Freiberg, qui contient de la cellulose, il n'est pas besoin d'être particulièrement habile pour garnir les filtres ; l'appareil est bon marché et on peut en disposer autant qu'il est nécessaire ; tous peuvent être mouillés et siphonnés à la fois et il n'est pas besoin de faire une correction d'humidité.

L'auteur estime que rien ne justifierait l'abandon de la méthode par le filtre ; mais qu'il faudrait faire de nouvelles expériences sur l'effet de petites additions d'acide, soit lorsqu'on lave la poudre, soit faites directement à la liqueur.

Pour ces expériences, on devrait se guider sur celles de Paessler sur l'analyse des extraits rendus solubles par le sulfite ou les alcalis et qui ont démontré que, dans ces cas, seulement une portion du tannin présent a pu être dosée avec une poudre de peau neutre.

Pour l'analyse des liqueurs usées, il incline nettement à préférer la méthode par agitation à la méthode de Palmer et à proposer de l'accepter comme méthode officielle.

L'emploi de la poudre de peau chromée n'a pas été étudié d'une manière assez approfondie pour être officiellement adopté.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 3 mars. — Sur un vase antique trouvé à Abou-Roach, par M. BERTHELOT.

Ce vase a été trouvé dans des fouilles faites à Abou-Roach (Egypte) et provient des ruines de la chapelle funéraire du roi Didoufri, qui vivait au début de la IV^e dynastie ; on l'a rencontré à 1 mètre de profondeur environ, dans une énorme fosse, creusée au sein de la roche et remplie par du sable mêlé d'un peu d'argile, provenant de la décomposition des constructions en briques crues, édifiées à peu de distance de là. La nécropole d'où cet objet provient est située sur un plateau élevé de 100 mètres environ au-dessus du niveau du Nil et par conséquent, complètement à l'abri des eaux d'infiltration. Son antiquité reculée et la matière dont il est formé en font un document particulièrement rare. L'objet se présente sous la forme d'une coupe, de forme hémisphérique analogue à un bol. Il est constitué par une matière grisâtre, pesante, schisteuse et feuilletée, dédoublée dans le fond en plusieurs couches épaisses, faciles à réduire en poussière. Entre les feuillets gris examinés à la loupe, on aperçoit une matière blanche interposée par places. La poussière érasée sous le pilon, dans un mortier d'agate, ne laisse aucune trace métallique ; broyée avec un peu de mercure, elle ne donne pas indice d'amalgamation : l'acide azotique n'en dégage pas à froid de vapeur nitreuse appréciable. D'après ces caractères, le vase, dans son état présent, ne paraît pas contenir de parties métalliques libres.

La patine renfermait du carbonate de chaux, un peu de sulfate, du chlorure, de la silice en abondance, pas de phosphate ni de sulfure, mais du plomb, de la chaux, un peu de magnésie ; ni cuivre, ni argent, ni étain, ni fer, ni autre métal notable.

L'analyse de quelques fragments a donné des résultats répondant à la composition suivante pour cent.

$\text{PbCl}^2 = 20,37$	$\text{Na}^2\text{O} = 1,25$	$\text{H}^2\text{O} = 1,20$
$\text{PbO} = 9,145$	$\text{CaO} = 0,77$	$\text{SiO}^2 = 57,485$
	$\text{CaCO}^3 = 8,975$	

La présence de chlorures ne paraît pas, d'après les renseignements fournis, être due à l'action des eaux jaunâtres. Dès lors elle ne saurait être expliquée autrement que par l'emploi simultané du sel marin et de la litharge dans l'opération qui a fourni le vase. En d'autres termes, ce vase n'était pas à l'origine une coupe de métal argent ou plomb, mais un objet préparé par la réaction d'un sable fin sur un mélange de litharge et de chlorure de sodium.

— Recherches sur le siliciure de calcium CaSi^2 . Note de MM. MOISSAN et W. DILTHEY.

Wöhler avait préparé le siliciure de calcium par l'action du sodium et du silicium cristallisé sur du chlorure de calcium fondu. Ce siliciure n'était que difficilement attaqué par l'eau froide. M. de Chalmot prépara un siliciure de calcium mélangé de carbure en faisant réagir au four électrique du charbon sur un mélange de chaux et de silice. M. Jacobs a tout récemment donné la préparation au four électrique d'un siliciure au moyen d'un mélange de chaux, de silice et de charbon, le siliciure est rapidement décomposable par l'eau en chaux, silice et hydrogène. Or, on obtient un siliciure de calcium en maintenant en fusion de la chaux au contact d'un excès de silicium. Le siliciure ainsi obtenu est analogue à celui de Wöhler et répond à la formule CaSi^2 . L'eau est très lentement décomposée par ce siliciure avec production d'hydrogène. L'acide chlorhydrique étendu l'attaque beaucoup plus rapidement ; il se dégage de l'hydrogène et formation de silicium, matière orangée indiquée par Wöhler.

— Sur une circonstance de cristallisation du peroxyde de fer. Note de M. DITTE.

On sait que lorsqu'on calcine un mélange de sulfate de fer hydraté et de sel marin, l'oxyde qui provient de la destruction pyrogénée du sel ferreux cristallise au milieu de la masse saline en fusion et que des lavages à l'eau chaude permettent d'en extraire des paillettes brillantes de peroxyde de fer.

On n'est du reste pas d'accord sur le mécanisme par lequel cette cristallisation s'effectue ; les uns admettent que le sel marin n'agit que mécaniquement, car il se volatilise pendant la calcination : les autres pensent que l'oxyde de fer formé se dissout dans le sel marin fondu et cristallise par refroidissement. Or, d'après les expériences relatées dans la présente note, on ne peut attribuer la cristallisation de l'oxyde ferrique à sa solubilité dans le sel marin par un mélange de sulfate de soude ou de chlorure de fer. Deux faits ressortent très nettement des essais qui ont été faits : en premier lieu, la cristallisation de l'oxyde n'a lieu que lorsque l'on opère avec du sulfate ferreux hydraté ; en second lieu, il ne se forme jamais qu'une petite quantité de produit cristallisé. Sous l'influence de la chaleur, le sulfate ferreux perd très facilement la majeure partie de son eau, mais la dernière molécule ne se dégage que vers 300° en même temps que la décomposition de ce sel commence, si bien que la calcination du sulfate ferreux donnera de l'acide de Nordhausen en même temps que de l'anhydride sulfurique et du peroxyde de fer. L'acide sulfurique, plus ou moins hydraté, qui se produit au sein d'une masse de sel marin, le décompose pour donner du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique. Cet acide, en réagissant sur l'oxyde ferrique, donne de la vapeur d'eau. En somme, l'oxyde de fer se trouve porté à haute température dans une atmosphère renfermant de l'acide chlorhydrique et de la vapeur d'eau, condition éminemment favorable à sa minéralisation, comme l'a démontré Sainte-Claire Deville. Quand on opère avec du sulfate ferreux desséché ou avec du colcothar, la production d'acide chlorhydrique n'est pas possible et les résultats sont à peu près nuls.

— Sur un nouveau Trypanosome des bovidés. Note de M. A. LAYERAN.

Un vétérinaire de Prétoria (Transvaal), M. Theiler, a trouvé chez plusieurs bovidés un Trypanosome spécial à ces mammifères, le *Trypanosoma Theileri*. Ce nouveau parasite produit une anémie avec ou sans fièvre : plus rarement on observe une anémie pernicieuse avec destruction rapide des

globules rouges, qui entraîne rapidement la mort. Le cadre des maladies à Trypanosome s'élargit donc de plus en plus ; à côté du Surra et du Nagana, maladie de la tsé-tsé, il faut ranger aujourd'hui la Dourine, l'épizootie connue en Amérique sous le nom de *Mal de caderas*, et la nouvelle maladie des bovidés observée par M. Theiler au Transvaal ; enfin, un observateur anglais, M. le Dr Dutton a découvert récemment en Gambie un Trypanosome qui est pathogène pour l'homme.

— Nouvelles synthèses du méthane. Note de MM. SABATIER et SENDERENS.

Le méthane peut être obtenu en faisant réagir à une température de 250° à 300° de l'hydrogène sur de l'oxyde de carbone en présence de nickel réduit ou sur de l'acide carbonique dans les mêmes conditions de température et en présence du même métal.

— M. KUEHN est nommé membre correspondant pour la section d'Economie, en remplacement de M. le marquis de Menabrea décédé, par 38 voix contre 5 attribuées à M. Winogradsky.

— M. le Dr GUILLEMIN adresse un Mémoire intitulé : « Les groupements cristallins doubles » (macles) ou multiples (groupements proprement dits), envisagés en parallèle avec les groupements vivants, animaux ou végétaux.

— M. PICHARD adresse un Mémoire intitulé : « Composition et combustibilité comparées des feuilles et des tiges de tabac. »

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume intitulé : « Contribution à l'étude des alliages métalliques », publié par la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale.

— Sur les lignes de décroissance maxima des modules et les équations algébriques ou transcendentes. Note de M. Edmond MAILLET.

— Sur les fonctions entières de genre infini et les transcendentes mésomorphes découvertes par M. Painlevé. Note de M. P. BOUTROUX.

— Pouvoir refroidissant de l'air aux pressions élevées et de l'air en mouvement. Note de M. P. COMPAN.

— Sur un relais électrostatique. Note de M. V. CRÉMIEU.

— Sur l'emploi de l'électromètre capillaire pour la mesure des différences de potentiel vraies au contact des amalgames et des électrolytes. Note de M. Lucien POINCARÉ.

— Sur la recherche d'un rayonnement hertzien émané du soleil. Note de MM. H. DESLANDRES et DE-COMBE.

D'après cette note, il faudra encore une longue série d'observations pour décider en dernier ressort si la surface de la terre reçoit du soleil des ondes semblables aux ondes hertziennes.

— Explications de divers phénomènes célestes par les ondes hertziennes. Note de M. Charles NORD-MANN.

L'auteur admet que l'agent physique qui rend incandescents les gaz de la couronne solaire doit être d'origine électrique. Ces gaz sont illuminés par les ondes hertziennes du soleil, conformément à la propriété connue de ces ondes, et cette illumination doit donc être la plus intense lors du maximum des taches, puisqu'à ce moment ces ondes ont leur plus grande intensité. Toutes les particularités des spectres cométaires s'expliquent quand on admet que le soleil émet des ondes hertziennes, puisque l'agent de l'incandescence des comètes émane du soleil.

— Sur la recombinaison des ions dans les gaz. Note de M. P. LANGEVIN.

Il y a dans l'air, sous la pression normale, environ une recombinaison sur quatre collisions entre les ions de signes contraires.

— Sur la magnétostriiction des aciers au nickel. Note de MM. NAGAOKA et HONDA.

Les recherches qui font l'objet de cette note ont montré que les changements de longueurs dans les champs magnétiques auxquels les instruments de mesure, fabriqués avec des alliages de fer et de nickel peuvent être soumis, sont assez faibles pour qu'il n'y eût pas à en tenir compte, mais que, d'autre part, ils ne suivent en aucune façon la loi des mélanges, et sont beaucoup plus considérables que ceux du fer ou du nickel pris séparément.

— Remarque sur les recherches de MM. Nagaoka et Honda. Note. M. Ch. Ed. GUILLAUME.

Pour expliquer les résultats obtenus par MM. Nagaoka et Honda, on peut supposer que, sous l'action d'un champ magnétique, l'état de transformation puisse être augmenté à température constante. On devra alors observer une augmentation de volume conformément aux données de l'expérience.

— Sur la dilatation des aciers aux températures élevées. Note de MM. G. CHARPY et Louis GRENET.

Les coefficients de dilatation, qui augmentent quand la température s'élève, restent presque rigoureusement égaux pour les divers teneurs en carbone jusqu'à 650° C. Le fait que du fer à peu près pur se dilate de la même façon qu'une fonte à 3,50 % de carbone, soit près de 50 % de carbure de fer Fe³C (Cémentite), semble indiquer que le fer et le carbure de fer ont sensiblement le même coefficient de dilatation.

Au-dessus de la zone de transformation, on retrouve des coefficients de dilatation à peu près égaux pour les aciers contenant moins de 0,85 de carbone ; au-dessus de cette teneur, les coefficients sont beaucoup plus élevés, mais il est possible que les transformations ne se terminent complètement qu'à une température bien supérieure à 700° et interviennent par suite dans ces valeurs numériques.

Pour les aciers au nickel (aciers réversibles de M. Guillaume), les dilatations présentent aux basses températures de curieuses variations avec la teneur en nickel, signalées et étudiées par M. Guillaume ; mais les coefficients de dilatation augmentent rapidement avec la température de manière à marquer ces variations, de sorte que des aciers dont les dilatations à 100° varient dans le rapport de 1 à 10 présentent des dilatations très voisines à 500° et au-dessus.

— Chaleur spécifique et masse atomique du vanadium. Note de MM. MATIGNON et MONNET.

La chaleur spécifique du vanadium a été obtenue en utilisant des alliages ou des combinaisons métalliques du vanadium et en appliquant la loi de Regnault à la chaleur spécifique de ces alliages. Ces déterminations se rapportent à un ferro-vanadium et à une combinaison cristallisée de vanadium et d'aluminium. Le ferro-vanadium a été obtenu en réduisant par l'aluminium un mélange d'oxyde de fer et d'anhydride vanadique. Il contient 71,6 % de fer et un peu de silicium. La chaleur spécifique entre 15 et 100° a été trouvée égale à 0,1163. De cette valeur on peut déduire celle de la chaleur spécifique du vanadium qui a été trouvée égale à 0,1258 et celle de la chaleur atomique à 6,4.

L'aluminium-vanadium cristallisé répond à la formule $AlVa$, sa chaleur spécifique est égale à 0,1565, d'où l'on conclut que la chaleur spécifique du vanadium est de 0,1235 et la chaleur atomique 6,35.

Il résulte de ces considérations que la masse atomique 51, définie par la loi de Dulong et Petit, s'accorde avec la masse atomique choisie par des considérations d'isomorphisme. Le vanadium a été dosé dans ces alliages en le transformant en solution sulfurique de l'état hypovanadique V^{2+} à l'état vanadique V^{5+} à l'aide du permanganate.

— Sur quelques combinaisons thalliques. Note de M. V. THOMAS.

Le chlorure thallique s'obtient par l'action du chlore sur le chlorure thalleux en suspension dans l'eau. Il cristallise avec 4 molécules d'eau et a pour formule $TlCl^3 \cdot 4H_2O$. On peut lui enlever de l'eau, mais l'auteur n'a jamais pu obtenir le monohydrate de Meyer. Il n'est pas hygrométrique. Il forme avec le brome un bromochlorure $TlClBr^2$, hydraté.

On obtient le bromure thallique par action du brome sur le bromure thalleux. Ce tribromure jouit de toutes les propriétés du trichlorure. Tous ces dérivés halogénés se combinent aux hydracides mais aucune de ces combinaisons n'a pu être isolée à l'état solide.

— Sur les acides dioxytaririque et cétoataririque. Note de M. ARNAUD.

Oxydé soit par le permanganate de potassium, soit par l'acide nitrique, l'acide tartrique donne un acide dioxytaririque qui forme des paillettes d'un jaune pâle micacé, fondant à 98°. L'analyse donna des nombres correspondants à la formule $C^{18}H^{32}O^4$. C'est un acide dicétonique qui fournit avec l'hydroxylamine une dioxime qui cristallise en aiguilles fusibles à 166°-167°.

Si l'on traite à froid l'acide taririque par l'acide sulfurique concentré, il y a fixation d'une molécule d'eau et formation d'un acide monocétonique isomère de l'acide cétoataririque. Cet acide fond à 75° et cristallise en petits feuillets nacrés. Il présente la particularité de donner un sel ammoniacal presque insoluble dans l'eau.

— Sur les produits de condensation du tétraméthylidiamidobenzhydrol avec quelques amines primaires aromatiques à position para occupée. Note de MM. GUYOT et GRANDERYE.

Par condensation des amines aromatiques primaires à position para occupée avec le tétraméthylidiamidobenzhydrol en milieu chlorhydrique dilué, on obtient non pas les produits que la théorie fait prévoir sauf un (et encore faut-il faire des réserves à son sujet), mais des corps de condensation anormale : leucoamarins et azométhiniques.

— Nouvelles réactions des dérivés organométalliques (V). Note de M. BLAISE.

En faisant réagir les dérivés organomagnésiens sur l'oxyde d'éthylène, on obtient la monobromhydrine du glycol ; et si l'on condense les éthers des acides gras bromés avec le trioxyméthylène en présence du zinc, on arrive aux éthers des β -oxyacides primaires. Cette méthode est générale et permettra de préparer les β -oxyacides primaires mono ou bisubstitués en α et dont on ne connaît guère qu'un représentant, l'acide hydracrylique. Elle permettra de même de préparer par simple déshydratation, les acides non saturés qui correspondent aux oxyacides monosubstitués en α . L'oxypivalate d'éthyle a été obtenu au moyen de cette méthode. Cet éther bout à 85-87° sous 16 millimètres de pression et cristallise en longues aiguilles dans le chloroforme. Le dérivé bromé bout à 89-90° sous 25 millimètres.

— Action des sulfures, des sulfites et des hydrosulfites sur les matières colorantes azoïques nitrées. Note de MM. ROSENTHAL et SUAIS.

En envisageant l'action des divers agents réducteurs sur les deux points sensibles de la molécule, savoir — $Az = Az$ et AzO^2 , on voit que les sulfites et hydrosulfites attaquent exclusivement le premier, sans rien changer à l'état d'oxydation et de liaison de l'azote dans le deuxième, que les bisulfures attaquent nettement le groupe AzO^2 et donnent AzH^2 , que la solution alcaline de glucose change à la fois l'état d'oxydation et le mode de liaison du groupe AzO^2 et attaque le groupe $Az = Az$ en scindant la molécule azoïque.

— Combinaison de l'alcool avec les chlorures de manganèse et de cobalt. Note de M. BOURION.

Le chlorure de manganèse se combine à l'alcool absolu en produisant un composé répondant à la formule $MnCl^2 \cdot 3C^2H^6O$. La densité de cette nouvelle combinaison est égale à 1,35 à + 20°. Sa chaleur de formation est 2,36 cal. Le chlorure de cobalt anhydre forme aussi avec l'alcool absolu une combinaison, représentée par la formule $2Co Cl^2 \cdot 5C^2H^6O$. Sa densité est 1,326 à + 22°. Sa chaleur de formation est égale à + 3,03 cal.

— Faits en opposition à l'application, sans réserve des lois de l'osmose aux globules rouges. Note de MM. H. STASSANO et F. BELLON.

— Du volume en urologie. Note de M. J. WINTER.

L'auteur s'est proposé de déterminer le travail produit par la sélection opérée par le rein sur les éléments du sérum. Soient S le vide vasculaire occupé par la partie dissoute du sang ; V la somme des volumes partiels d'urine accumulée dans la vessie pendant une révolution sanguine totale ; Vr la concentration de ce mélange. La totalité des matières enlevées au sang sera donc r. D'autre part, chaque unité du volume du plasma subit une certaine modification $C_1 - C_0$ de sa concentration. La modification totale pour une révolution entière sera donc : $S(C_1 - C_0)$. Or, d'après ces données

$Vr = 3 (C_1 - C_0)$ ou $V = \frac{S}{r} (C_1 - C_0)$. S, V sont des quantités complètement déterminées et $(C_1 - C_0)$ est indéterminée. Si l'on désigne par C_2 la concentration du plasma après son épuisement, C_1 étant la concentration centrale, celle avec laquelle il arrive au rein, on a $(S - V) C_2 = SC_1 - Vr$ et on a $\frac{V}{S} = \frac{C_2 - C_1}{C_2 - r}$; on voit d'après cette égalité que la concentration de l'urine ne peut jamais atteindre celle du sérum circulant.

Si l'on invoque le postulat suivant : Le plasma arrive au rein avec son volume S et un excès de matières dissoutes; il quitte le rein avec son volume diminué et, sous une concentration augmentée, avec sa quantité normale SC_0 de matières dissoutes, on tire de l'équation $C_2 = \frac{SC_1 - Vr}{S - V}$.

$$SC_1 - Vr = SC_0 = C_2(S - V),$$

En posant $SC_0 = K = d'où C_0 = \frac{K}{S}$ qui est la force qui produit la détente ou l'épuisement, cette force est proportionnelle à la concentration et son travail élémentaire pendant un temps très court est $-\frac{K}{S} dS$ (le signe $-$ désignant l'épuisement) d'où en intégrant entre les limites S et $S - V$, on a SC_0 .

Lognat $\frac{S}{S - V}$ telle est à un facteur constant la valeur du travail produit pendant une révolution sanguine.

- Emploi de l'arc électrique au fer, en Photothérapie. Note de MM. André BROCA et Alfred CHATIN.
- Le Pachypodium Rutenbergianum. Textile de Madagascar. Note de M. JUMELLE.
- Ce textile, connu sous le nom de Bontaka, est une apocynée.
- Sur quelques roches filoniennes qui traversent la dunité massive du Rovinsky (Oural Nord). Note de M. L. DUPARC.
- M. GUÉDRAN adresse une note « sur la toxicité du sulfate de plomb ».

Séance du 10 mars. — M. LE PRÉSIDENT rend compte de la cérémonie qui avait eu lieu la veille au Muséum en l'honneur du cinquantenaire du Professorat de M. Gaudry, auquel fut remise une médaille qui reproduisait ses traits.

— Préparation d'un nouvel hydrure de silicium. Note de MM. MOISSAN et SMILES.

En solidifiant au moyen de l'air liquide, tous les produits condensables fournis par l'attaque du silicure de magnésium au moyen de l'acide chlorhydrique, on a obtenu un mélange qui, par fractionnement, a donné un gaz non étudié et un corps liquide spontanément inflammable à l'air. Ce composé liquide correspondrait à la formule Si^2H^2 et serait analogue à l'éthane. Les propriétés de ce silicure ressemblent beaucoup à celle de l'hydrogène silicié gazeux. D'après M. Moissan, l'hydrure de silicium qu'il a obtenu est spontanément inflammable, mais l'hydrogène silicié gazeux l'est aussi quand on diminue la pression. Le point d'ébullition du nouvel hydrure est à $+ 52^\circ$ C. environ, il cristallise dans l'air liquide en donnant des cristaux fusibles à $- 138^\circ$ C.

— Les conditions de la végétation des vignobles à hauts rendements. Note de M. A. MÜNTZ.

D'après les résultats donnés par l'analyse de vins provenant de différents cépages et la détermination des éléments fertilisants qu'ils ont absorbés, on voit que les vignes à hauts rendements ont besoin de plus fortes quantités d'éléments fertilisants, mais que ces dernières ne croissent pas proportionnellement aux quantités de matériaux sucrés élaborés, et, par suite, d'alcool; en d'autres termes, que la production d'un hectolitre d'alcool nécessite l'intervention de moindres quantités d'éléments fertilisants quand les vignes sont poussées à une haute production. Il y a un grand avantage à attendre à la dernière limite pour faire la cueillette, mais ce résultat est trop aléatoire en raison des intempéries de l'arrière-saison. Enfin pour produire le maximum de quantité compatible avec la qualité, il faudrait établir un équilibre entre la proportion de feuilles et celle de raisins calculé de telle sorte que le raisin fût en quantité strictement suffisante pour recueillir le sucre que la feuille élabore à son intention.

— Sur l'extension du théorème de Lagrange aux liquides visqueux. Note de M. P. DUHEM.

— Sur la glycosurie asphyxique. Note de MM. R. LÉPINE et BOULUD.

L'urine, ou mieux, le sang des animaux asphyxiés contient des leucomaines en quantités relativement considérables (?) auxquelles serait due la glycosurie temporaire que l'on observe dans ce cas. De là à conclure que le diabète est dû à des leucomaines qui entravent la glycolyse du sang, il n'y a qu'un pas.

— M. WINOGRADSKY est nommé membre correspondant pour la section d'Economie rurale en remplacement de M. Demontzey décédé.

— Observations du soleil, faites à l'Observatoire de Lyon (Equatorial Brünner de 0,56 m.) pendant le troisième trimestre 1901. Note de M. J. GUILLAUME.

— Un théorème sur les séries trigonométriques. Note de M. H. LEBESGUE.

— Sur les séries factorielles. Note de M. KLUYVER.

— Sur la cohésion des liquides. Note de MM. LEDUC et SACERDOTE.

— Théorie électromagnétique des aurores boréales et des variations et perturbations du magnétisme terrestre. Note de M. Ch. NORDMANN.

— Sur une application nouvelle des observations optiques à l'étude de la diffusion. Note de M. THOVERT.

— Remarque sur une note récente de MM. Nagaoka et Honda, relative à la magnétostriction des aciers au nickel. Note de M. F. OSMOND.

Pour les aciers réversibles non affectés d'hystérèse et dont les transformations sont terminées à la température ordinaire, les choses, en tenant compte des causes d'erreur, se passent à peu près comme si l'on avait affaire à de simples mélanges de fer et de nickel. Or, sur les trois échantillons étudiés par MM. Nagaoka et Honda il y en a deux (29 et 36 de nickel) pour lesquels les transformations sont certainement loin d'être terminées à la température ordinaire et, pour le troisième (46 de Ni) l'achèvement des transformations n'est probablement pas encore total, des barrettes à 43,04 et même à 49,45, montrant encore une force coercitive notable. Pour tirer de ces recherches des renseignements sur la théorie des alliages réversibles, il faudrait étendre les expériences sur les types à haute teneur en nickel, c'est-à-dire jusqu'à 80 ou 90%. On déciderait peut être ainsi la question de savoir si ces alliages sont des cristaux mixtes de fer et de nickel, ou s'il existe un composé M^2Fe dont l'existence n'est pas impossible, en raison du maximum de la courbe des points de transformation.

— Etude de la transformation des aciers par la méthode dilatométrique. Note de MM. G. CHARPY et Louis GRENET.

Par la méthode dilatométrique on observe dans les alliages du fer carboné deux transformations : l'une brusque, se produisant à 700° avec contraction de volume et qui correspond à l'absorption de chaleur observée au point critique a_1 dans la méthode pyrométrique ; la deuxième, graduelle, semblant correspondre à une contraction pour les aciers à moins de 0,85 de carbone et à une dilatation pour les aciers à plus de 0,85 de carbone, et prenant fin à une température voisine de celle du point critique a_2 de la méthode pyrométrique. Le point critique a_2 qu'on observe vers 750° par la méthode pyrométrique ne correspond à aucune variation dans les phénomènes de dilatation. Ces résultats s'interprètent très complètement au moyen de l'hypothèse qui consiste à assimiler les transformations des systèmes du fer carboné aux environs de 800° à celles qui se produisent dans la solidification d'un mélange de deux corps ne donnant pas de cristaux mixtes : La transformation de 700° correspondrait à la résolution du mélange eutectique (perlite) de fer (ferrite) et de carbure de fer (cémentite). La transformation graduelle au-dessus de 700° correspondrait à la dissolution de la ferrite en excès (avec contraction) dans les aciers hypoeutectiques, de la cémentite en excès (avec dilatation) dans les aciers hypereutectiques.

— Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de zinc. Note de M. de FORCRAND

1° Dans l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de zinc il ne se forme pas d'oxyde intermédiaire entre ZnO et Zn^3O^5 ; par conséquent les produits obtenus par Thénard et M. Rourilof sont des mélanges ainsi que l'oxyde Zn^3O^8 décrit par M. Haass ; 2° Il existe trois degrés d'oxydation du zinc Zn^3O^5 , Zn^4O^7 et ZnO^2 ; le premier est stable à 100° le second est extrêmement instable à froid ; 3° Ces corps sont tous hydratés et contiennent constamment au moins autant de molécules d'eau que d'atomes d'oxygène en excès, de sorte qu'ils peuvent être considérés aussi bien comme des combinaisons d'eau oxygénée et de protoxyde (anhydre ou hydraté) que comme des peroxydes hydratés.

— Sur un nouveau phosphate sodique. Note de M. H. JOULIE.

On obtient un phosphate sodique neutre en ajoutant à du phosphate disodique cristallisé la quantité d'acide phosphorique officinal (à 1,35 de densité) nécessaire pour produire une liqueur neutre au tournesol, soit 210 centimètres cubes pour 1 kilogramme de phosphate ordinaire. Ce sel est très soluble dans l'eau ; sa solution est parfaitement neutre au tournesol, il n'est pas hygrométrique et ne fixe pas d'eau comme le phosphate disodique. Il présente donc des avantages au point de vue thérapeutique.

— Réduction des matières colorantes azoïques orthonitrées, production de dérivés substitués du phénylpseudoazimidobenzol. Note de MM. ROSENTHIEL et SUAIS.

Les réducteurs, que ce soit la solution alcaline de glucose ou d'un sulfure, ne donnent, avec les matières colorantes azoïques dérivées des orthonitramines, qu'un seul produit peu sensible à un excès de l'agent réducteur. La réaction est générale. La réduction a lieu en deux phases : dans la première, il y a enlèvement d'un oxygène du groupe nitré (réduction par le glucose en solution alcaline) et destruction

du groupe azoïque avec fermeture de la chaîne azotée $X \begin{smallmatrix} \text{Az} = \text{Az} \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$ devient $X \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \\ || \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Az}$, un azote

devient pentatomique ; dans la seconde phase (réduction par le zinc en présence d'un alcali,) l'oxygène uni à l'azote est enlevé et il se produit deux azimides.

— Sur la variation du pouvoir rotatoire des éthers sels du bornéol gauche stable. Note de MM. J. MINGUIN et E. GRÉGOIRE DE BOLLEMONT.

On peut conclure de cette note que, le pouvoir rotatoire du bornéol augmente en valeur absolue quand on le transforme en formiate. Ce pouvoir, en gardant son signe, va ensuite, à part quelques légères discordances, en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmente.

— Sur la séparation du galactose et du glucose par le *Saccharomyces Ludwigii*. Note de M. THOMAS.

Cette séparation est basée sur ce fait que le *Saccharomyces Ludwigii* introduit dans un mélange de glucose et de galactose fait fermenter le glucose et laisse le galactose intact. On peut alors isoler ce dernier à l'état cristallin.

— Etude de la fermentation lactique par l'observation de la résistance électrique. Note de MM. LESAGE et DONGIER.

— Sur l'évolution des formations branchiales chez les couleuvres. Note de MM. PRENANT et G. SAINT-RÉMY.

— Etude d'une hépatique à thalle habité par un champignon filamenteux. Note de M. BEAUVERIE.

— Sur une parkériée fossile. Note de M. RENAULT.

— Recherches sur les modifications du sang et du sérum conservés aseptiquement à l'étuve. Fonction hypolytique du sang. Note de MM. MAURICE DOYON et ALBERT MOREL.

— Du volume en urologie. Volume type et coefficient dynamique. Note de M. J. WINTER.

Le travail effectué chez un adulte dont le poids est stationnaire et sous un régime d'équilibre des fonctions constitue le *travail compensé*. Or, si l'on calcule le travail effectué pendant les révolutions sanguines qui ont produit un certain volume d'urine, si on détermine au moyen des équations indiquées dans une note antérieure les quantités $C_1 - C_0 = 0,005$, et $r = 0,0414$, on obtient le volume V_0 et le travail SnW_0 .

types correspondants. Enfin le rapport $\frac{W}{W_0}$ (W = le travail par unité de volume de plasma) et W_0 (le travail type) sera le coefficient dynamique de l'individu.

— Recherches expérimentales sur la vie biologique d'un xiphopage. Note de MM. VASCHIDE et VURPAS.

— M. LANDOLPH adresse deux notes relatives au dosage de l'azote de l'urée, et à l'étude chimique du lait et du Kéfir.

— M. POZZI-ESCOT adresse diverses notes relatives à la production d'hydrogène sulfuré dans la fermentation alcoolique, au dosage colorimétrique des tannins et aux réactions microchimiques du magnésium.

— M. CANELLO adresse une note relative au « dégagement de l'hydrogène ».

— M. GUÉDRAS adresse une note relative aux « Propriétés chimiques et réactions de l'adrénaline. »

— M. J. MOELANS adresse, d'Anvers, une note accompagnée de dessins, sur un ballon-parachute sphérique et un ballon-parachute dirigeable.

Séance du 17 mars. — Quelques remarques sur la période des intégrales doubles et la transformation des surfaces algébriques. Note de M. EMILE PICARD.

— Etudes sur la terre végétale. Note de M. SCHLOESING.

Différentes terres d'origine diverses ont été soumises à la lévigation après traitement par l'acide chlorhydrique au nitrique très étendu. Les éléments ainsi séparés ont été classés par cette lévigation, en un certain nombre de lots, selon l'ordre décroissant de leurs dimensions. L'analyse de ces lots a permis de mettre en évidence certains faits intéressants : 1° La progression rapide des proportions d'acide phosphorique et d'oxyde de fer dans la série des lots à mesure que les dimensions des éléments diminuent ; 2° L'association constante de l'acide phosphorique et de l'oxyde de fer, dans des rapports compris dans des limites assez voisines ; 3° La similitude, en ce qui concerne les proportions d'acide phosphorique et d'oxyde de fer, entre les argiles colloïdales et les éléments d'une extrême ténuité qui les accompagne, dans les argiles des sols.

— Sur la culture des betteraves fourragères. Note de M. P. DÉHERAIN.

Il résulte manifestement des moyennes obtenues en réunissant les résultats constatés par des expérimentateurs disséminés dans toutes les régions de la France, qu'il est avantageux de serrer les betteraves fourragères. On obtient ainsi plus de matière sèche, plus de sucre qu'en les laissant écartées ; toutes les fois, en outre, que l'analyse a été poussée plus loin, on a trouvé moins de nitrate dans les serrées que dans les écartées. Quant à la variété à semer, les essais semblent surtout favorables aux demi-sucrières. Enfin la mise en pratique de la culture des betteraves en rangs serrés n'occasionne un surcroît de dépense que de 10 à 15 francs par hectare. Or, si l'on tient compte qu'un hectare de grosses racines écartées ne vaut pas plus de 700 francs, tandis que la valeur des betteraves serrées atteint 900 francs, si ce gain de 200 francs était réalisé pour les 400.000 hectares de betteraves fourragères, la France en tirerait un profit de 80 millions de francs.

— M. YERMOLOFF est nommé membre correspondant pour la section d'Economie rurale, en remplacement de Sir John BENNET LAWES, décédé.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Une histoire des Mathématiques dans l'antiquité et le Moyen Âge, par M. H. G. ZEUTHEN, professeur à l'Université de Copenhague, correspondant de l'Académie, édition française, traduction de M. Jean MASCART.

— Sur les groupes réguliers d'ordre fini. Note de M. LÉON AUTONNE.

— Sur la théorie des fonctions algébriques de deux variables. Note de M. BEPPO LÉVI.

— Sur la conservation de l'énergie réfractive dans les mélanges d'alcool et d'eau. Note de M. A. LEDUC.

On admet généralement que l'énergie réfractive se conserve dans les mélanges de liquides, à condition qu'il n'y ait pas de combinaison. Il paraissait intéressant de savoir ce qu'il en est pour les mélanges d'alcool et d'eau, à cause de la contraction et du dégagement de chaleur importants en raison desquels certains chimistes ont admis l'existence de la combinaison $C^2H^6O + 3H^2O$. L'expérience démontre que dans les mélanges d'eau et d'alcool, l'énergie réfractive se conserve et que l'indice de réfraction est maximum pour un mélange contenant 78 $\frac{0}{10}$ d'alcool en poids.

— Sur la mobilité des ions dans les gaz. Note de M. LANGEVIN.

— Recherche d'une unité de mesure pour la force de pénétration des rayons X et pour leur quantité. Note de M. G. CONTREMOUTINS.

— Chaleur de réaction entre les corps à l'état solide et à l'état gazeux. Note de M. PONSOT.

Des considérations développées dans cette note on peut déduire la loi suivante : La chaleur mise en jeu dans la réaction totale de corps pris sous l'état solide et supportant une pression produite par la tension des vapeurs qu'ils émettent, et la chaleur mise en jeu dans la réaction totale et sous volume constant des mêmes corps pris à l'état gazeux, tendent vers la même valeur, au zéro absolu.

— Chaleur de dissolution de l'ammoniaque solide et liquide prise vers $-75^{\circ}C$. et chaleur latente de fusion de l'ammoniaque solide. Note de M. MASSOL.

La chaleur latente de dissolution de l'ammoniaque liquide à $-77^{\circ}C$. est de + 1,77 cal. ; celle de l'ammoniaque solide — 0,068 cal. et la chaleur de fusion de ce dernier a été trouvée égale à — 1,838 cal.

— Dosage volumétrique du thallium. Note de M. THOMAS.

Ce procédé a pour but de déterminer la proportion de sel thallique contenu dans une solution ; pour cela, un simple titrage d'iode suffit. La solution thallique convenablement étendue est additionnée successivement d'hyposulfite de soude titré en excès, d'iodure de potassium (exempt d'iodate) en excès, puis d'un volume déterminé d'empois d'amidon : 1 centimètre cube par exemple. On fait couler dans la liqueur de la solution d'iode jusqu'à coloration bleue.

— Sulfates acides et basiques de néodyme et de praséodyme. Note de M. Camille MATIGNON.

On obtient facilement le sulfate acide de néodyme en traitant le sulfate neutre par l'acide sulfurique bouillant. Ce corps cristallise en aiguilles soyeuses qui perdent au rouge sombre $3\text{SO}^3\text{H}^2$. Sa chaleur de dissolution a été trouvée égale à $+64,20$ cal. à $+16^\circ\text{C}$., celle du sulfate neutre anhydre étant de $+37,2$ cal. La chaleur de formation est de $+26,2$ cal. Le sulfate basique s'obtient en chauffant le sulfate dans une moufle à une température voisine de 1000° .

Le sulfate acide de praséodyme présente beaucoup d'analogies avec celui de néodyme. Ces deux sels sont isomorphes, ils agissent tous deux sur la lumière polarisée. La chaleur de dissolution du sulfate acide de praséodyme est égale à $+65,5$ cal. à $+15^\circ\text{C}$. Sa chaleur de formation est $+24,2$ cal. — Le sulfate basique de praséodyme se prépare comme celui de néodyme. C'est une poudre verte insoluble dans l'eau.

— Procédé de dosage alcalimétrique du méthylarsinate disodique ou arrhénoïl. Note de M. ASTRUC. Le dosage du méthylarséniate disodique ou arrhénoïl peut être basé sur ce fait que, en présence du tournesol, du tournesol orciné et surtout de l'acide rosolique 1 molécule du corps exige pour neutralisation 1 molécule d'acide monobasique.

— Sur quelques dérivés de l'arabinose. Note de M. CHAVANNE.

Dans cette note, l'auteur décrit : 1° l'acéto bromarabinose obtenue par l'action du bromure d'acétyle sur l'arabinose. Ce corps cristallise en aiguilles dures, fusibles à $+137^\circ$. (Il est insoluble dans l'eau froide, il réduit la liqueur de Fehling à chaud, il est fortement lévogyre ($\alpha_D^{17} = -283^\circ30'$) : 2° L'acétochlorhydrate obtenu avec le chlorure d'acétyle est cristallin et fond à $148-149^\circ\text{C}$. Il présente les mêmes réactions que l'acétobromhydrate, son pouvoir rotatoire est égal à ($\alpha_D^{18} = -224^\circ49'$) ; 3° La phénylhydrazone, obtenue par combinaison directe d'une molécule d'arabinose et d'une molécule de phénylhydrazine en solution hydroalcoolique. Cette hydrazone fond à $150-151^\circ$, elle est identique à celle préparée par M. Tanret.

— Sur le prétendu binaphtylène glycol. Note de M. FOSSE.

Ce corps obtenu par l'action du chloroforme sur le naphthol en présence de la soude et qui a été considéré comme le binaphtylène glycol n'est en réalité que le dinaphtoxanthidrol et ses dérivés ne sont autre chose que ceux du dinaphtoxanthidrol.

— Sur les pseudo-acides. Note de M. MULLER.

Si l'on représente par RH la formule d'un acide, sa neutralisation par la soude est exprimée par la formule $\text{RH} + \text{NaOH} = \text{RNa} + \text{H}^2\text{O}$, et en appliquant la règle des mélanges au système dissous, on a pour la réfraction moléculaire :

$$\text{ref. RNa} - \text{ref. RH} = \text{ref. NaOH} - \text{ref. H}^2\text{O} = K \text{ (constante).}$$

La valeur de cette constante est comprise entre 1,50 et 1,60. En fait pour un grand nombre d'acide de l'ordre de l'acide acétique on obtient le résultat prévu. Le raisonnement suppose nécessairement que le radical R ait la même structure dans l'acide et dans le sel de soude. S'il n'en est pas ainsi, on doit s'attendre à trouver pour R des nombres notablement différents de 1,55. C'est ce qui a été constaté pour un certain nombre de composés isonitrosés de la série grasse ; la constante R s'est élevée pour ces corps jusqu'à 3,5 et 4. Ces composés rentrent dans la série des pseudo-acides dont la constitution varie quand ils passent à l'état des sels neutres.

— Sur la systématique des circomonadines acidulées sans membrane ondulante. Note de M. Louis LÉGER.

— De l'arsenic et du phosphore organiques dans le traitement de la tuberculose. Note de M. MOUNEYRAT. Le cacodylate de soude ayant fait ses preuves et ayant cessé de plaire parce qu'il n'a pas du tout répondu aux résultats auxquels on s'attendait, on cherche aujourd'hui à lui substituer le méthylarsinate de soude. D'après M. Mouneyrat, ce corps associé aux acides nucléiniques donnerait dans le traitement de la tuberculose des résultats merveilleux. Acceptons-en l'augure. Le nouveau produit constitué par le mélange de méthylarséniate et d'acide nucléinique est désigné sous le nom d'*histogénol*.

— Action de la température sur l'absorption minérale chez les plantes étioilées. Note de M. G. ANDRÉ. La comparaison de l'étiollement à $+15^\circ$ et à $+30^\circ\text{C}$. montre surtout ce fait d'une augmentation remarquable de la teneur en silice dans le second cas, corrélativement avec une augmentation de la vasculose.

— Sur l'assimilation du carbone par une algue verte. Note de M. CHARPENTIER.

— Etude bactériologique du massif du Mont-Blanc. Note de M. BINOT.

— Recherches expérimentales sur la vie mentale d'un xiphopage. Note de MM. VASCHIDE et PIÉRON.

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse une note intitulée : « Action du courant électrique sur les hydrogénases ».

— **Séance du 24 mars.** — Sur une forme d'ostéomyélite grave polymicrobienne non suppurative. Note de M. LANNELONGUE.

— Remarques relatives à la démonstration des propriétés thérapeutiques du méthylarsinate de soude. Note de M. Armand GAUTIER.

Il s'agit d'une discussion personnelle entre M. Gautier et son préparateur, M. Mouneyrat, relative aux propriétés thérapeutiques du méthylarsinate de sodium. Ce qui serait plus intéressant à connaître c'est l'existence dans l'organisme de l'arsenic à l'état normal. En Allemagne on dit non. M. Gautier dit

oui. Qui a raison ? c'est là ce qu'il serait important de savoir. Car, on ne peut baser sur des données incertaines une discussion scientifique.

— L'extension du théorème de Lagrange aux liquides visqueux et les conditions aux limites. Note de M. P. DUHEM.

— Hydrogénation directe des oxydes de carbone en présence des métaux divisés. Note de MM. Paul SABATIER et J. B. SENDERENS.

Quand on chauffe au dessus de 280° l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence du nickel récemment réduit, on constate que les gaz qui proviennent de la réaction renferment toujours, à côté du méthane, une certaine proportion d'anhydride carbonique, en même temps qu'il se produit sur le nickel un dépôt de charbon très divisé. Cette formation simultanée de charbon et d'acide carbonique est due à une action spéciale que le nickel divisé exerce à cette température sur l'oxyde de carbone. Cette action spéciale du nickel sur l'oxyde de carbone se produit parallèlement à la réaction d'hydrogénation qui fournit le méthane à partir de l'oxyde de carbone et aussi à la réaction d'hydrogénation qui produit le méthane à partir d'une portion d'acide carbonique formé. Ces deux dernières réactions sont l'une et l'autre d'autant plus aisées et par suite la proportion d'anhydride carbonique obtenu sera d'autant moindre que la dose d'hydrogène sera plus grande dans le mélange gazeux. Le cobalt réduit de son oxyde par l'hydrogène au-dessous de 450° se comporte exactement comme le nickel réduit. Le platine, le palladium, le fer et le cuivre réduits sont impuissants à produire du méthane.

— M. Maurice LÉVY fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre : « Eléments de Cinématique et de Mécanique conformes au programme d'admission à l'Ecole centrale des arts et manufactures ».

— Sur un théorème de M. Frobenius. Note de M. de SÉGUIER.

— Sur les expressions différentielles linéaires homogènes commutatives. Note de M. George WALLENBERG.

— Oscillations propres des réseaux de distribution électrique. Note de M. J.-B. POMEY.

— Des forces qui agissent sur le flux cathodique placé dans un champ magnétique. Note de M. H. PELLAT.

— Les ondes hertziennes dans les orages. Note de M. Firmin LARROQUE.

— Contribution à l'étude des tuyaux sonores. Note de M. MALTÉZOS.

— Chaleur spécifique des corps au zéro absolu. Note de M. PONSOT.

Voici les conclusions auxquelles l'auteur est arrivé : 1° Au zéro absolu, deux systèmes de corps solides comprenant les mêmes éléments ont la même chaleur spécifique ; 2° La chaleur spécifique d'un composé à l'état solide est égale à la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments séparés et à l'état solide ; 3° La chaleur spécifique d'un corps solide et celle de sa vapeur maintenue saturante tendent vers la même valeur pour $T = 0$; 4° La chaleur spécifique d'un corps solide, comme celle de sa vapeur saturante, tend vers la valeur zéro pour le zéro absolu de température ; 5° La chaleur spécifique d'une vapeur saturante est plus petite que celle du solide ou du liquide qui la produit ; 6° La chaleur spécifique sous pression constante a pour limite $\frac{f_0}{T}$.

— Sur le point d'ébullition du sélénium et sur quelques autres constantes pyrométriques. Note de M. D. BERTHELOT.

La détermination en valeur absolue de la température d'ébullition du sélénium exécutée par le thermomètre interférentiel dans la région du sombre, sous une pression barométrique de H millimètres de mercure, voisine de la normale, a donné $\frac{690^{\circ} + H - 760 \text{ mm.}}{10 \text{ mm.}}$.

— Sur l'équivalent thermique de la dissociation et de la vaporisation et sur la chaleur de solidification de l'ammoniac. Note de M. de FORCRAND.

De la relation générale (C. R. t. CXXVIII, p. 368).

$$\frac{L + S}{T} = \frac{L + S + q}{T'} = \frac{q}{\theta} K = 30,$$

On déduit lorsque $q = 1$ calorie ;

$$0 - \frac{1000}{30} = 33^{\circ},33.$$

2° lorsque $\theta = 1^{\circ}$ on a $q = 30$ calories.

Ce nombre $33^{\circ},33$ est l'équivalent thermique de la dissociation. Il exprime que toutes les fois qu'un composé dissociable a une tension de 760 millimètres à $33^{\circ},33$ au-dessus de la température d'ébullition de la molécule gazeuse fixée, la chaleur totale de combinaison dépasse 1 calorie, la chaleur de solidification ($L + S$) de cette molécule. Lorsque la différence sera de n degrés, la chaleur totale de combinaison deviendra $\frac{L + S + n}{33^{\circ},33}$. Cette différence est toujours positive.

D'autre part $\frac{L + S}{T} = 30$, le nombre $33^{\circ},33$ se trouve être aussi l'équivalent thermique de la vaporisation. C'est-à-dire qu'une molécule qui bout à n degrés (absolus), sous la pression atmosphérique, a une chaleur de vaporisation de $\frac{n}{33^{\circ},33}$ exprimée en grandes calories, à cette température.

— De ces considérations on tire pour la chaleur de solidification de AzH^3 , gaz, la valeur $7,695 \text{ cal.}$, et pour son équivalent thermique de volatilisation $31^{\circ},2$.

— Sur un ortho-phosphate monosodique acide. Note de M. GIRAN.

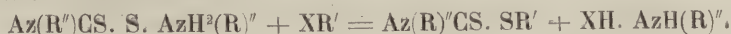
Zeltnow avait considéré les cristaux qui recouvrent les cylindres d'acide métaphosphorique du commerce comme étant constitués par de l'acide pyrophosphorique. Or, l'analyse de ces cristaux a permis d'y reconnaître la présence de soude. Ils sont représentés par la formule $P^2O^8NaH^5$; c'est le sel monosodique correspondant au phosphate sesquisodique de M. Joulie. C'est un composé défini et non un mélange, c'est un diorthophosphate monosodique.

— Sur le phosphate sesquisodique. Note de M. J.-B. SENDERENS.

Il s'agit d'une question de priorité. Le phosphate sesquisodique que M. Joulie a décrit a déjà été mentionné par MM. Senderens et Filhol. Il est signalé dans le dictionnaire de Würtz et par MM. Dammier et Joly dans leurs traités de chimie.

— Action des éthers halogénés sur les combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires. Note de M. Marcel DÉLÉPINE.

Quand on fait réagir les iodures alcooliques sur les combinaisons sulfocarboniques des amines secondaires, il se produit la réaction suivante :

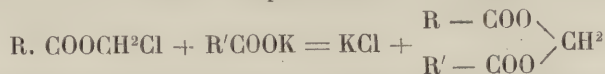


Il se forme le sel de l'amine secondaire employé et un éther thiosulfocarbonique dont l'azote est substitué doublement, soit par deux radicaux univalents comme le diéthylthiosulfocarbonate de méthyle $(C^2H^5)^2Az.CS.SCH^3$, soit par un radical bivalent comme dans le tétrahydroisquinoléthylthiosulfocarbonate de méthyle $(C^2H^{10})Az.CS.SCH^3$. Ces sortes d'éthers peuvent être aussi considérés comme des uréthanes disulfurées des thiosulfouréthanes à azote bisubstitué.

— Sur quelques nouveaux composés du méthylène. Note de M. Marcel DESCODÉ.

Le chlorure de zinc provoque très rapidement la combinaison du trioxyméthylène avec un chlorure d'acide, $R - COCl$, en donnant naissance au composé $R. COO - CH^2Cl$. En outre, dans le résidu de la distillation du produit brut dans le vide, se trouve, en proportions variables, mais toujours très notables, le produit $(R - COO)^2CH^2$. Cette réaction est générale. Toutefois, en ce qui concerne les chlorures d'acides bibasiques, les chlorures de succinyle et de phtalyle avec lesquels la combinaison est très énergique, la distillation, même dans le vide, provoque une décomposition complète, et l'on trouve, comme résidu, la totalité de l'anhydride correspondant au poids de chlorure d'acide employé.

Enfin, on a pu obtenir toute une série de composés mixtes en réalisant la réaction.



Il suffit pour cela de chauffer à une température variable, suivant les cas, mais toujours supérieure à 160° C. et pendant au moins 3 heures, puis reprendre par l'alcool bouillant et de filtrer. Par refroidissement, le corps cristallise ou se dépose à l'état liquide. Dans ce dernier cas, on décante et l'on distille dans le vide.

— Le sucre de canne dans les réserves alimentaires des plantes phanérogames. Note de M. BOURQUELOT.

A l'examen des faits consignés dans cette note, on est, pour ainsi dire, amené à penser que le sucre de canne est une sorte de principe nécessaire aux échanges nutritifs, dans toutes les plantes phanérogames. Toutefois, dans les végétaux où le sucre de canne n'aurait pas été décelé par la méthode d'inversion au moyen de l'invertine, il se peut qu'il existe de ce sucre dont la présence se trouve démasquée par un autre principe dédoublable par l'invertine. Il en est ainsi, d'ailleurs, pour le tubercule de topinambour, puisque Dubrunfaut, il y a déjà trente-cinq ans, a retiré du sucre de canne de cet organe.

— Sur la digestion de la mannane des tubercules d'orchidées. Note de M. HÉRISSEY.

La mannane des tubercules d'orchidées peut, comme celle des albumens cornés, se transformer en mannose sous l'influence des *ferments solubles*; cette transformation est susceptible de s'accomplir dans le tubercule lui-même au fur et à mesure de l'utilisation de la matière de réserve nécessaire à la végétation de la nouvelle plante. D'autre part, c'est là un fait sur lequel il est nécessaire d'insister, on voit que l'agent fermentaire peut être emprunté à un groupe végétal, et même à un organe tout à fait différent de ceux qui contiennent la matière de réserve.

— Sur l'action de l'acide sulfureux contre la casse des vins. Note de M. J. LABORDE.

Le contact seul de l'acide sulfureux et de l'oxydase dans les vins cassables ne suffit pas pour détruire les propriétés de cette oxydase, et c'est plutôt l'oxygène de l'air qui paraît être le principal agent de destruction dans ce cas.

— Sur la coupe géologique du massif du Simplon. Note de M. Maurice LUGNON.

— Sur les fragments de pierre ponce des fonds océaniques. Note de M. J. THOULET.

— De la radiométrie et de son application à la pelvimétrie. Note de M. Th. GUILLOZ.

— M. FOVEAU DE COURMELLES adresse une réclamation de priorité, au sujet du premier appareil photothérapeutique qui a été construit, et des constatations thérapeutiques qui se rapportent à ce mode de traitement.

M. DECAGNY adresse une note intitulée : « Recherche sur la fécondité chez les végétaux ».

Séance du 1^{er} avril. — Nouvelle organisation des études d'astronomie et de physique du globe à l'observatoire national d'Athènes. Présentation du troisième volume des *Annales* de cet établissement. Note de M. LOEWY.

— De l'action du sérum humain sur le Trypanosome du Nagana (Tr. Brucei). Note de M. A. LAVERRAN.

Le sérum humain injecté à des animaux malades du nagana (maladie de la mouche tsétsé) fait dispa-

raître le trypanosome. Donc le sérum de l'homme qui est naturellement immunisé contre le nagana s'est montré actif, ce qui est contraire aux prévisions et aux données acquises jusqu'à ce jour sur l'action du sérum jouissant de l'immunité naturelle pour une maladie.

— M. CHARLTON BASTIAN soumet au jugement de l'Académie un mémoire « sur la transformation en trois ou quatre jours, du contenu entier de l'œuf de *Hydatina Senta* en un gros infusoire cilié du genre *Otostoma* ».

— Sur les surfaces à courbure constante négative. Note de M. Erik HOLMGREN.

— Sur la chaleur de solidification de l'ammoniaque liquide. Note de MM. de FORCRAND et MASSOL.

La chaleur de dissolution de l'ammoniaque liquide prise à -77° dans l'eau à $+10^{\circ}$ est égale à $+1,882$ cal. La chaleur de solidification de 17 gr. AzH^2 liquide à -77° est de $+1,95$ cal. On remarquera que cette chaleur de solidification $+1,95$ n'est pas très éloignée de celle de l'eau, de même que la chaleur spécifique à l'état liquide $0,886$ est voisine de l'unité. Déjà à plusieurs reprises, on a signalé les analogies qui existent entre l'eau et l'ammoniaque. Les poids moléculaires et, par suite, les densités gazeuses sont presque les mêmes. L'aptitude à former des combinaisons d'addition avec un très grand nombre de composés saturés est aussi générale; la stabilité de ces combinaisons d'addition est tout à fait comparable et leurs formules sont fréquemment les mêmes. Le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquide a été comparé à celui de l'eau. Tous les deux donnent par perte d'hydrogène des résidus monovalents OH et AzH^2 qui sont particulièrement aptes à se fixer sur d'autres radicaux monovalents et à leur imprimer une fonction spéciale (fonctions, alcool, acide; fonctions, amine, amide), et ces résidus peuvent encore se souder entre eux; $\text{OH} = \text{OH}$, $\text{AzH}^2 = \text{AzH}^2$, $\text{OH} = \text{AzH}^2$. Tout cet ensemble d'analogies est assez frappant.

La différence la plus nette qui sépare l'eau de l'ammoniaque est dans la valeur absolue de la chaleur de volatilisation moléculaire au point d'ébullition (9,65 pour H^2O et 5,73 pour AzH^2). L'écart est de 3,92 cal., mais il tient à la différence qui existe entre les deux points d'ébullition ($132^{\circ},5$). Et, conformément à la théorie, on doit avoir

$$\frac{3,920}{1,325} = 30 \quad \text{ou} \quad \frac{132,5}{3,33} = 3,92.$$

Ce qui se vérifie très exactement.

— Dispositif d'électroscope atmosphérique enregistreur. Note de M. LE CADET.

— Sur les spectres de bandes de l'azote. Note de M. DESLANDRES.

— Sur la composition des filons de Kersanton. Note de M. Ch. BARROIS.

— Examen du fer météoritique de Guatemala. Note de M. Stanislas MEUNIER.

L'échantillon d'un fer météoritique venant du Guatemala a donné à l'analyse les résultats suivants: Fer 89,991, nickel 9,052, cobalt, traces, sulfure de fer 0,443, schreibersite 0,684. Il doit donc être rangé dans le type lithologique désigné sous le nom de *Schuetzite*.

— Des méthodes propres à réaliser la radioscopie stéréoscopique. Note de M. Th. GUILLOZ.

— M. JELTONKHINE adresse une note sur certaines intégrales.

— M. Pozzi-Escot adresse une note sur une diastase réductrice trouvée dans le *Kéfir* japonais et sécrété par l'*Emotium Orizæ*.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 février 1902.

Le procès-verbal de la séance du 8 janvier 1902 est lu et adopté après les rectifications suivantes: (*Moniteur Scientifique*, février 1902, p. 160) gravure sur rouleaux... Ce procédé consiste... lire: « ... à recouvrir le rouleau d'une hachure, puis à reporter... »

M. Albert Scheurer demande une rectification au sujet de la chute de résistance indiquée comme effet du chlorage au tambour.

Même page: L'affaiblissement de 20 à 30 % a été obtenu dans un seul essai et il est probable, sinon certain, que cet affaiblissement est dû à un accident indéterminé. Les autres séries d'essais n'ont pas donné le même résultat.

Manuscrits de Gonfreville, de Widmer et de Quémizet. — M. Jules Garçon adresse à la Société une note traitant de ces trois documents, et spécialement du dernier qui est très peu connu. — Le comité vote l'impression de cette note au Bulletin.

Encyclopédie Jules Garçon. — L'auteur a adressé à la Société le 54^{me} fascicule de sa publication: *Society of Dyers and Colourists*.

Brosse-fournisseur en plumes. — M. Stricker adresse au comité le rapport suivant, aux conclusions duquel le comité s'associe:

Rapport sur la demande de prix pour la brosse-fournisseur Krieger.

Messieurs,

Vous avez soumis à mon examen une brosse-fournisseur, envoyée à la Société par la veuve du brosier H. Krieger, de Hohenlimburg.

Cette brosse est faite avec des tuyaux de plumes, fixés par de la poix dans les parties percées d'un

cylindre en bois, servant de monture. Par ce moyen les tuyaux de plume ne sont fixés qu'imparfaitement, et la brosse les abandonne, avec une grande facilité, dans la couleur. Ce défaut rend la brosse inemployable. — Comme c'était à prévoir, les plumes sont rapidement attaquées par des couleurs alcalines; la brosse est donc sous ce rapport moins bonne que les brosses en crin végétal, et ne présente guère d'avantage sur les brosses en soies de porc, tout en étant sensiblement plus chère que ces deux dernières (M. 75 contre fr. 45 et 65).

Cette brosse ne remplissant donc pas les conditions du prix 43, je vous propose de ne pas décerner la médaille prévue par ce prix.

Th. STRICKER.

Gravure sur rouleaux. Nouveau procédé de M. Zemb. — MM. J. Dépierre, Alb. Keller et Ch. Weiss donnent communication de leur rapport sur cette question. — Le comité s'associe aux conclusions du rapporteur et vote l'insertion du rapport au procès-verbal et le dépôt de la communication de M. Zemb aux archives de la Société. Voici ce rapport :

Rapport de MM. J. Dépierre, Alb. Keller et Ch. Weiss sur le procédé de gravure de M. Zemb.

Mulhouse, le 4 février 1902.

L'inventeur de la nouvelle gravure par la galvanostégie paraît ne pas être au courant de ce qui se fait dans les ateliers de gravure, jusqu'à ce jour, car il y a des années qu'on se sert de la galvanoplastie pour obtenir des dessins en blanc sur les rouleaux molletés, en hachures ou en soubassements.

Sa manière de peindre le calque à l'envers avec de l'encre grasse, pour être porté sur le rouleau gravé mécaniquement, de façon que cette encre fasse réserve contre les dépôts galvaniques, n'est pas pratique; il est impossible d'obtenir des contours nets pour l'impression, cette encre ne pouvant que couvrir irrégulièrement les parties qu'elle doit réserver; elle ne peut pénétrer que difficilement au fond de la gravure, c'est-à-dire des hachures.

Son procédé d'égaliser les dépôts galvaniques par le laminage ne peut pas donner un rouleau assez uni, la compression détachant les parties insuffisamment adhérentes, et faisant baver, en les écrasant, celles qui sont bien fixées.

Pour éviter ces inconvénients, les graveurs qui emploient la galvanoplastie se servent, pour égaliser leurs rouleaux, de limes fines et très larges destinées à enlever les aspérités, et terminent le travail avec des pierres à aiguiser spéciales.

En finissant, l'inventeur propose de refaire les contours du dessin, travail délicat et très dispendieux.

Pour ces différentes raisons, ce procédé ne paraît ni nouveau, ni pratique, et votre commission propose le dépôt aux archives, avec mention au procès-verbal.

J. DÉPIERRE, KELLER, Ch. WEISS.

Histoire de l'Indienne. — Sur l'avis du rapporteur, M. Wehrlin, le comité décide que le document manuscrit de M. Alb. Schlumberger sera relié et déposé dans la bibliothèque de la Société.

Noir campêche sur naphtholate de soude, et bleu réserve au prussiate sous rouge de paranitraniline. — Le comité, se ralliant aux conclusions du rapporteur, vote l'impression au Bulletin des deux plis cachetés de M. Langer, suivis du rapport de M. Alb. Frey.

Enlevages à la poudre d'aluminium et de magnésium. — M. Robert Weiss a essayé comme enlevage la poudre d'aluminium et celle de magnésium, dès 1891. Ces essais sont consignés dans un carnet de fabrication portant tous les caractères d'authenticité requise en pareille matière, et que M. Weiss soumet à ses collègues. Le comité prie l'auteur d'en faire un extrait pour le procès-verbal.

Communication de M. Weiss :

Enlevages à la poudre d'aluminium et de magnésium, par M. Robert Weiss.

Kingersheim, le 13 février 1902.

Monsieur le secrétaire du Comité de chimie, à Mulhouse.

Désirant trouver un rongeant-réducteur pour laine, agissant sans émettre de gaz réducteurs, et ayant observé que le zinc en poudre ronge insuffisamment lorsqu'il n'est pas additionné de bisulfite, j'ai essayé, dans ce but, les poudres de magnésium et d'aluminium.

Le premier essai relevé sur mon agenda a été fait le 7 juillet 1891.

J'ai imprimé sur laine chlorée plaquée en vert méthyle 3J, de Durand et Huguenin, la couleur suivante :

Magnésium en poudre	15 grammes
Zinc en poudre	110 »
Sulfite neutre de soude liquide	170 »
Eau de gomme	110 »
Gomme sèche	40 »

et vaporisé.

Le 17 juillet 1891, j'ai imprimé la première couleur à l'aluminium sur un mélange de vert XA, de Geigy, et de violet 170, de Poirrier :

Aluminium en poudre	40 grammes
Zinc en poudre	225 »
Eau de gomme	450 »
Eau bouillante	100 »
Sulfite neutre de soude	100 »
Ammoniaque	10 »

vaporisé 1 heure.

Le 10 décembre 1891, j'imprime sur laine teinte en mode, vieux rose, héliotrope, nuances établies avec la benzoazurine, l'Erika B et le jaune foulon, la couleur suivante :

Aluminium de Söllner	50 grammes
Oxalate neutre de potasse	50 »
Eau bouillante	100 »
Eau de gomme	150 »

Enfin, après des essais en petit avec différents sels neutres, acides ou alcalins, mis dans la couleur ou foulardés sur le tissu teint, j'imprime, le 29 décembre 1891, comparativement les deux couleurs :

A	{ Eau de gomme	4 000 grammes
	{ Zinc en poudre	2 500 »
	{ Bisulfite de soude	1 500 »
B	{ Eau de gomme	4 000 »
	{ Aluminium en poudre de Söllner	1 500 »
	{ Sulfate de soude	1 500 »
	{ Eau chaude	1 000 »

couleurs avec lesquelles on a imprimé une ou deux pièces et qui ont été le point de départ de l'impression en grand.

Dans la suite, eu égard au prix élevé de l'aluminium en poudre, qui valait à ce moment M. 25, le kilogramme, et à certains inconvénients ; et, d'autre part, au perfectionnement apporté au vaporisage, l'aluminium a été abandonné.

Je crois donc pouvoir dire par ces exemples qu'à partir de 1892, l'impression de la poudre d'aluminium n'était plus nouvelle comme rongeant.

Recevez, etc.

ROBERT WEISS.

Acide formique et formiates ; leur emploi dans la fabrication de l'indienne. — M. Alb. Scheurer communiqué au comité les observations suivantes :

L'emploi de l'acide formique et de ses sels n'a pas, jusqu'à ce jour, trouvé place dans l'impression des tissus en raison du prix élevé de ce produit.

J'ai le souvenir que le formiate d'alumine et celui de fer ont été essayés, avant 1868, comme mordants pour la teinture, et que les résultats obtenus n'ont pas été favorables ; ces sels n'abandonnent pas aussi facilement leur acide que les acétates correspondants lorsqu'on les expose à l'aérage.

L'acide formique ayant un coefficient d'affinité quatorze fois plus élevé que l'acide acétique, il est très probable que la tension de vapeur des formiates est inférieure à celle des acétates et que ceux-ci, pour cette raison, se décomposent plus vite dans les étendages à fixer.

Cette condition, défavorable lorsqu'il s'agit de mordants à fixer par suspension à l'air, peut devenir un avantage en faveur de l'acide formique en d'autres cas : par exemple, dans certaines couleurs au sein desquelles la matière colorante offre une tendance à déplacer l'acide acétique des acétates qui y tiennent lieu de mordants. Tel est le cas, entre autres, de la nitroalizarine dont la couleur à l'acétate d'alumine se détruit en quelques heures, même en présence d'un très grand excès d'acide acétique, tandis que celle au formiate se conserve quand on a soin d'y ajouter 100 grammes d'acide formique par litre. Il est inutile de multiplier les exemples de ce genre de couleurs, ils sont fort nombreux.

Aujourd'hui que l'acide formique est offert à un prix qui lui permet de concourir avec l'acide acétique, il ne peut manquer de trouver maintes applications dans les fabriques d'indiennes, car il est susceptible de remplacer l'acide acétique dans la plupart de ses emplois.

On peut substituer avantageusement l'acide formique à l'acide acétique dans la préparation de certains mordants d'étain, ainsi que dans la cuisson de certains épaississants, car l'acide formique ne dextrinifie pas l'amidon et n'attaque pas le tissu.

Par contre, il se montre moins bon dissolvant que l'acide acétique dans certaines couleurs au tannin, par exemple dans celle au bleu méthylène.

Une *Notice sur M. J.-B. Guimet*, et des *Notes sur la découverte de l'outremer*, envoyées par M. E. Guimet, sont déposés à la bibliothèque, ainsi que le *Dictionary of Dyes and Mordants*, de MM. Rawson, Gardner et Laycock, envoyé par MM. Ch. Griffin et Cie, à Londres.

Séance du 12 mars 1902.

Enlèvement à l'aluminium en poudre sur rouge de paranitraniline. — M. Alt adresse au comité la lettre suivante :

« Dans la séance de la Société industrielle de Mulhouse du 18 décembre 1901 (*Bulletin* 13, p. 4 et 5), M. Albert Scheurer réclame, en faveur de M. G. van Caulaert, la priorité sur l'application de l'aluminium comme rongeant de tissus teints, procédé d'enlèvement breveté par la maison Kalle et Cie (brevet allemand 121338). A cette occasion, il a été dit que ce procédé n'aurait pas dû être breveté, étant identique à un autre qui est pratiqué dans toutes les fabriques avec une modification ne touchant pas au principe de la réaction ; qu'il ne s'agissait que de remplacer la poudre de zinc par un autre métal agissant de la même manière.

« Les travaux relatifs à ce procédé ayant été faits par moi, je me permets de répondre à cette réclamation : Dans le cas présent, l'aluminium n'agit pas comme la poudre de zinc ; pendant que celle-ci développe son action en combinaison avec le bisulfite de soude, l'aluminium et le bisulfite de soude ne donnent pas de résultats satisfaisants, surtout lorsqu'il s'agit de colorants qui ne se rongent pas très facilement.

« Si, par contre, on emploie l'aluminium et le bisulfite de potasse, ces produits n'agissent pas l'un sur l'autre pendant la préparation de la couleur, mais ils développent une très forte action au vaporis-

sage, qui permet même de ronger le rouge de p-nitraniline en blanc. Voilà en quoi consiste la valeur du procédé. Le rouge de p-nitraniline ne peut être rongé au sel d'étain qu'aux dépens du tissu; la poudre de zinc n'a pas été employée à ce sujet pour les raisons universellement connues, tandis que l'aluminium et le bisulfite de potasse donnent des enlevages blancs sur rouge de p-nitraniline d'après le procédé breveté. Le point essentiel se trouve précisément dans l'emploi du bisulfite de potasse, d'autant plus qu'il permet d'employer de très petites quantités d'aluminium. Même pour le rouge de p-nitraniline, qui est si résistant, il ne faut pas le tiers de la quantité d'aluminium, que M. G. van Caulaert a employé en combinaison avec le bisulfite de soude pour des colorants se rongant facilement.

Par ce fait, le rongeur à l'aluminium peut concourir, quant au prix, avec celui au sel d'étain, tout en présentant l'avantage de ne pas attaquer le tissu.

« Pour bien mettre en évidence cet effet, qui ne résulte pas d'une simple substitution d'un métal à un autre, j'ajoute des échantillons comparatifs de p-nitraniline rongés :

1° A l'aluminium et bisulfite de soude;

2° A l'aluminium et bisulfite de potasse (1).

« Par la prise de ce brevet, la maison Kalle et Cie n'a fait que ce que font les autres fabriques de matières colorantes quand elles font des inventions sur l'application des colorants.

« D^r HERMANN ALT. »

M. Albert Scheurer ne nie pas l'action différente que peuvent exercer, dans un enlevage, l'aluminium et le zinc, ou le bisulfite de potasse et le bisulfite de soude. Il ne conteste ni le mérite ni l'efficacité du moyen préconisé par M. Alt. La question est plus haute et touche au principe même de la conception que l'on peut se faire de la matière brevetable. A son point de vue, il n'y a pas, dans le procédé de M. Alt, de principe réellement nouveau, mais seulement un perfectionnement comme on en constate beaucoup dans les fabriques d'indienne et qui sont de nature à créer, dans la fabrication d'un article, une supériorité d'étiquette. Le moment n'est pas venu de discuter à fond cette question, on ne saurait le faire utilement en passant, et les conclusions d'une telle étude demanderaient une place que les procès-verbaux du comité de chimie ne pourraient lui offrir. Ce qu'on peut dire, c'est qu'en matière de brevets, il existe entre notre point de vue et celui auquel se placent les membres du Patentamt des divergences qu'un examen approfondi arrivera peut-être un jour à atténuer, sinon à éclaircir. Le secrétaire insiste sur l'absence de caractère personnel qu'il tient à conserver à sa réclamation, et sur la nature de ses intentions qui n'ont pas été de porter atteinte au mérite incontestable de la nouvelle recette établie par M. Alt, bien qu'il la classe dans la catégorie des tours de main et des recettes pouvant n'être pas dénués de valeur commerciale.

Exposition de 1900. — Rapport de M. Maurice Prud'homme, membre du jury de la classe 78. Matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des diverses matières textiles. — Le secrétaire présente au comité l'exemplaire de ce rapport, offert à la Société par son auteur. Nous l'avons publié *in extenso* dans le *Moniteur scientifique*, 11 mars 1902, dès son apparition en février 1902. L'administration, l'ayant reçu le 29 février 1901, aurait mis un an pour le livrer à la publicité.

Etude sur le rouge turc par l'ancien procédé. — M. Félix Driessen adresse à la Société un mémoire fort intéressant et qui jette sur la théorie du rouge turc un jour nouveau.

L'auteur, qui concourt pour l'ancien prix n° 1 de notre programme, met en lumière les points suivants, établis par des expériences fort ingénieuses et des recherches faites dans les pays d'origine du rouge turc :

1° La préparation du tissu en huile amène sur la fibre une double oxydation : celle du corps gras et celle du coton ;

2° Le corps gras et, dans une plus faible mesure, l'oxycellulose formée pendant l'oxydation des tissus huilés constituent un mordant des plus énergiques pour les sels d'alumine : l'un ordinaire suffit comme bain de mordantage. Ce fait permet d'expliquer comment le procédé hindou réussit sans avoir recours aux sels basiques d'alumine ;

3° La production du rouge turc sans le concours des sels d'alumine, procédé employé de tout temps en Asie, était une énigme. L'auteur a eu la bonne fortune de constater la présence de sels d'alumine (tartrate ou sulfate) dans les feuilles, ou autres parties de certaines plantes dont on fait toujours usage dans le procédé soi-disant sans *alumine* ;

4° Le corps gras qui se forme et constitue la « graisse de rouge turc » a été isolé par l'auteur d'une façon nouvelle, mais sa nature chimique reste à déterminer.

Le comité renvoie l'examen de cet important mémoire à M. de Niederhäusern.

Bleu de molybdène sur laine. — Concours au prix, rubrique : *Ad augusta per augusta. —* L'auteur joint à sa note des échantillons de ces teintures.

L'examen de leur résistance sous l'action de la chaleur et des variations de l'atmosphère ne sera pas sans intérêt.

Le comité charge M. Cam. Favre de l'examen de cette demande de prix.

Sur la chromaline. — M. Alf. Abt attire l'attention du comité sur un nouveau mordant de chrome : la chromaline. Nous avons publié la note que M. Alf. Abt nous a adressée sur ce nouveau mordant dans le n° d'avril 1902 du *Moniteur scientifique*.

L'examen de son travail est confié à M. Trimbach.

Lettre de M. Steiner sur la filature de la viscose dans le laboratoire de M. Bardy. — Cette lettre renferme la relation d'une visite intéressante faite dans le laboratoire de M. Bardy. Les faits essentiels relatés par M. Steiner ayant été divulgués par la publication des brevets de M. Bardy, le comité décide le dépôt de cette communication aux archives de la Société.

(1) Inutile de dire que des quantités équivalentes ont été prises du bisulfite de soude et de potasse.

Congrès national de chimie appliquée. Turin, 1902. — La Société industrielle est invitée à prendre part au Congrès qui se réunira à Turin au mois de septembre, à l'occasion d'une Exposition internationale des arts décoratifs modernes. L'adhésion de la Société est demandée avant le 30 avril.

Une réduction de tarif permettra aux congressistes d'alléger leurs frais de voyage.

Le comité de chimie, très désireux de se faire représenter aux séances du Congrès de Turin, espère trouver un ou plusieurs de ses membres auxquels il pourra confier cette mission.

Bleu d'indanthrène. — M. Paul Jeanmaire adresse au comité la lettre suivante sur certaines propriétés de ce colorant, très intéressante au point de vue de la fabrication :

NOTE SUR LE BLEU INDANTHRÈNE

Dans les pays où l'on a encore la détestable habitude de blanchir le linge de ménage à l'eau de Javelle, le peu de solidité au chlore de l'indanthrène pourrait être un obstacle à l'emploi de ce produit, si extraordinairement résistant à la lumière et aux lessives.

En fait, ce défaut est plutôt apparent, puisque cette modification de nuance par le chlore, et les oxydants en général, n'est pas une destruction, comme pour les autres colorants, mais un simple virage (analogue au verdissage du noir d'aniline par les acides). Car la couleur revient dans toute sa pureté sous l'influence des moindres réductions ; il suffit même de passer les tissus, pendant quelques minutes, dans un bain bouillant légèrement alcalin, pour ramener au bleu indigo la nuance olivâtre contractée par le chlorage.

Mais, quoi qu'il en soit, l'inconvénient n'en est pas moins sérieux. Or, on peut l'atténuer, dans une très large mesure, par un vaporisage (de 1 heure et demie à 2 heures) des couleurs fixées et dégommees comme d'habitude. J'ajouterai que le vaporisage a une action plus marquée si l'on opère sur des tissus légèrement alcalins.

Le traitement de l'indanthrène serait donc le suivant :

Impression du bleu épaissi avec addition de réducteurs (sels de protoxydes de fer ou d'étain).

Passage en soude caustique de 18 à 20° B_e, à 70 ou 80° centigrades (additionnée d'un peu d'oxyde manganique, pour conserver la pureté des blancs).

Passage subséquent dans une cuve à roulettes, en bain acidulé.

Lavage, dégommeage en soude caustique ou sel de soude, à raison de un demi à 1 gramme par litre à 60° centigrades.

Essorer, sécher, vaporiser 1 heure et demie à 2 heures.

Les échantillons qui accompagnent cette note sont très probants. Celui qui a subi l'action du chlorage au tambour avec de l'hypochlorite de chaux liquide à la dose de 1/40 est franchement viré au vert. Le même échantillon, vaporisé 2 heures, est intégralement ramené à son état primitif.

Fabrication du papier sensibilisé. — Demande de prix de MM. Ch. Schmitt et Cie, à Mulhouse. — M. Alphonse Wehrlin donne lecture du rapport qu'il a fait en collaboration avec MM. Ernest Zuber et Clément, sur la demande de prix de MM. Ch. Schmitt et Cie, et qui conclut à l'attribution d'une médaille d'argent aux créateurs de l'industrie du papier sensibilisé, reconnue comme nouvelle dans la contrée.

Le comité s'associe aux conclusions du rapport et en vote l'impression au Bulletin.

Séance du 9 avril 1902.

Rectification au procès-verbal au sujet de l'application du bleu d'indanthrène. — M. Paul Jeanmaire adresse au comité la rectification suivante, au sujet du titre donné à sa communication :

« Mulhouse, le 4 avril 1902.

« Monsieur le Secrétaire du comité de chimie,

« Je lis dans le sommaire du procès-verbal de la séance du comité du 12 mars :

« Bleu indanthrène. Son application : moyen de ramener le bleu quand il a été suroxydé par le chlorage. (P. Jeanmaire.) »

« Tel n'étant pas l'objet de ma note, je viens vous prier de bien vouloir y faire une petite rectification.

« Le fait que l'indanthrène, viré par les oxydants, revient à sa nuance primitive par les réducteurs, est bien connu, puisque la Badische Anilin-Fabrik, en lançant ce produit, avait eu soin de le signaler, en recommandant, à cet effet, l'emploi de l'hydrosulfite de soude.

« Si j'ai dit qu'un simple bain alcalin bouillant produisait un effet analogue, ce n'était qu'incidemment et comme indication d'un moyen pratique à la portée de tous.

« Le seul fait nouveau que j'avais en vue de présenter au comité consistait en ceci : qu'un vaporisage de 2 heures rendait le bleu d'indanthrène beaucoup moins sensible au chlore.

« Les échantillons soumis avaient pour but de montrer que, tandis qu'un bleu d'indanthrène ordinaire prenait une teinte olivâtre par chlorage sur tambours, le même bleu, préalablement vaporisé convenablement, ne virait plus qu'à une nuance bleu indigo, même par un chlorage très énergique.

« Je vous demanderai donc de bien vouloir faire mettre, à la place de la phrase du sommaire : « moyen de ramener le bleu quand il a été suroxydé par un chlorage », celle-ci : « moyen de rendre le bleu moins sensible au chlore ».

« De même, remplacer la dernière phrase du compte rendu de ma note : « Le même échantillon vaporisé 2 heures est intégralement ramené à son état primitif », par celle-ci : « Le même échantillon, préalablement vaporisé 2 heures, n'a viré qu'à la nuance indigo. »

Reserves aux sulfite et bisulfite sous rouge de paranitraniline. — M. Henri Schmid a adressé à l'auteur du rapport concernant la priorité de M. Tigerstedt la lettre suivante dont M. Grosheintz demande l'insertion au procès-verbal comme clôture de la question :

« Mulhouse, le 15 mars 1902. »

« Monsieur Henri Grosheintz,

« Le Bulletin d'octobre 1901, qui vient de paraître, me procure l'avantage de lire votre rapport sur le pli cacheté de M. Tigerstedt et m'apprend que vous attribuez à ce chimiste la priorité de l'emploi des sulfites alcalins comme réserve sous rouge paranitraniline.

« Cette priorité, cependant, me paraît appartenir, au moins en ce qui concerne la production de réserves blanches sous couleurs azoïques, aux « Farbwerke » de Höchst, d'après ce que j'ai le plaisir de vous soumettre ci-après.

« Le dépôt du pli cacheté de M. Tigerstedt a eu lieu le 5 avril 1898; or, en janvier de la même année, a paru la brochure rouge des « Farbwerke » sur les couleurs azoïques insolubles produites sur la fibre, dans laquelle nous lisons, page 32 (traduction) :

« En pratique, on se sert en général de deux sortes de réserves : des réserves au sel d'étain et des réserves au sulfite... Les réserves au sulfite, employées à l'état suffisamment concentré, fournissent des résultats très satisfaisants, surtout pour le rouge paranitraniline...

« Elles sont préparées ou bien à l'aide des sulfites normaux de sodium et de potassium (le sulfite de potassium donne des couleurs réserves plus concentrées et plus efficaces), ou bien à l'aide du bisulfite de soude dont on sature l'acide sulfureux libre par la soude... Le bisulfite sodique épaissi, seul, n'est pas applicable parce que l'acide sulfureux libre qui peut se dégager donne lieu à des auréoles... Le sulfite de potassium trouve un emploi répandu pour les réserves blanches et colorées; il laisse un blanc plus pur que le sel d'étain et toute corrosion de la fibre cotonneuse est exclue. » (Les mêmes avantages que cite M. Tigerstedt en faveur de son blanc ZH au sulfite de soude.)

« Il faut donc admettre qu'à l'époque où M. Tigerstedt a déposé son pli cacheté, le procédé au sulfite était non seulement porté à la connaissance publique, mais avait déjà pénétré dans les ateliers d'impression.

« Cependant, je m'empresse d'ajouter que ce qui est nouveau et intéressant dans le travail de M. Tigerstedt et dans celui de MM. Richard, c'est l'emploi simultané avec les réserves sulfittiques de couleurs au chrome (bleu d'alizarine S, galloxyanines, etc.) dans le but de l'enluminage multicolore des fonds couleurs azoïques. Les « Farbwerke », dans leur brochure, n'avaient proposé, à cet effet, que des couleurs plastiques à l'albumine se fixant aisément en présence de sulfite alcalin.

« Excusez, Monsieur et cher collègue, cette petite rectification, et agréez mes salutations les plus empressées.

« Votre tout dévoué, Henri SCHMIDT. »

Affaiblissement des tissus de coton par un passage à la calandre Mommer. — M. Albert Scheurer communique les résultats d'une série d'essais d'où il résulte que des tissus fabriqués avec des filés peu tordus se sont montrés fort éprouvés par un passage à la calandre Mommer. Dans le satin, la trame seule a réellement souffert. Enfin, sur le 75 P 26 fils alsacien, on n'a pas constaté d'affaiblissement notable. — Le comité vote l'impression de ce travail au Bulletin.

Contribution à la théorie du rouge turc. — M. Driessen, dans le travail qu'il a récemment adressé à la Société industrielle sur la nature du rouge turc par l'ancien procédé, demande l'ouverture de deux plis cachetés déposés par lui sur ce même sujet.

Pli déposé par M. Driessen le 31 août 1892. — L'auteur attribue à la seule production de l'oxycellulose sous l'influence de l'exposition au soleil des tissus huilés, les propriétés que possède le coton huilé d'attirer les mordants avec assez d'énergie pour permettre l'emploi de l'alun ordinaire comme bain de mordantage (procédé asiatique). Il méconnaît, par contre, l'action de l'huile oxydée, et il revient, dans le travail dont le comité de chimie a confié l'examen à M. de Niederhäusern sur cette erreur.

Pli déposé par M. Driessen le 29 juillet 1901. — On sait que certains procédés asiatiques de rouge turc ne comportent l'intervention d'aucun mordant d'alumine. Ce fait a toujours étonné les teinturiers. M. Driessen a constaté que le djirak, plante employée dans les Indes dans la fabrication de ce rouge particulier, contient de l'alun, et il suppose que les feuilles de casha, qui sont employées aux Indes dans le même but, contiennent également de l'alun ou du sulfate d'alumine. — Ces deux points forment la teneur du pli de M. Driessen.

Le comité renvoie l'examen de ces deux plis à M. de Niederhäusern.

Plis cachetés déposés par MM. Poirrier et Dalsace (Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis), sur 6 procédés nouveaux de préparation de matières colorantes, dus à M. E. Ehrmann. Ces plis portent les numéros suivants :

N° 677. Action de l'aldéhyde acrylique sur les métadiamines;

N° 678. Action de la nitrosodiméthylaniline et des dérivés parantrosés des amines sec. et tert. sur certains alcools;

N° 679. Jaune par l'action de la diméthylaniline sur le chlorure de soufre;

N° 680. Action de la diméthylaniline sur la β -naphtoquinone;

N° 681. Indulines solubles (triméthylamine + amidobenzol);

N° 682. Matières colorantes sulfurées nouvelles (incorporation de soufre dans les cuites d'indulines.)

Ces plis sont renvoyés à l'examen de M. Noetting.

Rouleaux d'impression en zinc modifié. — M. Dejeu, ingénieur à Lyon, a adressé à la Société industrielle une demande de prix pour son invention, qui possède l'avantage de permettre une gravure au moins aussi parfaite que celle qu'on obtient sur le cuivre, sur un métal beaucoup meilleur marché.

L'auteur offre de répéter ses expériences devant la commission qui sera nommée pour examiner sa demande.

L'examen de cette question est remise à une commission composée de MM. Dépierre, Keller-Dorian, Albert Scheurer et Ch. Weiss.

Photographie. — Types et contretypes. Etude de M. Ed. Stehelin-Scheurer. Les rapporteurs de ce travail demandent l'adjonction de M. Clément, de la maison Braun, Clément et Cie. — Le comité approuve cette proposition.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI. — I^{re} PARTIE

Livraison 726

JUIN

Année 1902

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par M. A. Granger.

I. — Substances sensibles.

LE SOUS-BROMURE D'ARGENT. — D'après le D^r Otto Vogel, le sous-bromure d'argent s'obtient en traitant le bromure cuivreux par un excès d'azotate d'argent ⁽¹⁾. Il reste un produit gris, ayant l'aspect métallique ; sa composition répond à la formule Ag^2Br . Trituré avec du mercure métallique, il ne lui abandonne pas d'argent, ce qui indiquerait qu'il ne renferme pas d'argent libre. L'acide azotique, les hyposulfites, cyanures et sulfocyanates le ramènent à l'état de bromure ordinaire ; le premier de ces corps dissout de l'argent et laisse AgBr , les autres dissolvent ce dernier composé et laissent un résidu d'argent métallique. Le même procédé permet de préparer le sous-iodure et même le sous-chlorure.

Ces expériences ont été répétées, entre autres, par M. Waterhouse qui a obtenu les mêmes résultats. L'intérêt de ces recherches est grand au point de vue photographie, puisque leurs conclusions montrent que les sous-composés halogénés de l'argent existent réellement. Il y a cependant une discordance entre ces travaux et les résultats d'autres expérimentateurs. M. Guntz, qui a repris la question il y a plusieurs années ⁽²⁾, pour contrôler les assertions de Wöhler, a obtenu aussi des sous-sels, mais ces produits présentent des différences notables avec les corps précédents. Signations, entre autres, la conductibilité électrique que présentent les corps préparés par le procédé du D^r Vogel. Quoiqu'ils ne semblent pas formés d'un mélange de corps hétérogènes, ces sous-sels conduisent à sec l'électricité ; ce qui semble impliquer l'existence d'argent libre disséminé dans la masse.

II. — Révélateurs.

PYRAL. — Ce nom désigne simplement du pyrogallol amené à un état plus compact que le produit sublimé vendu ordinairement dans le commerce. Par recristallisation, on obtient des cristaux beaucoup plus denses que les cristaux habituels. Sous cette forme, le pyrogallol, tout en gardant ses propriétés, est plus maniable.

DÉVELOPPEMENT AU BORAX. — Le borax peut remplacer les alcalis dans les révélateurs à l'hydroquinone ou à l'iconogène, d'après M. Waterhouse. Le bain est plus facile à conserver et peut donner de beaux noirs sans bromure.

Voici les formules :

Hydroquinone.	10	—
Iconogène	—	10
Sulfite de sodium	100	100
Borax	30	25
Eau	1000	1000

(1) *Photograph. Mittheilungen*, XXXVI, 334.

(2) *Mon. Scient.*, 1891, 681. — *C. R.*, CXII, 861.

HYDROQUINONE ET IODE. — Ajouté au révélateur à l'hydroquinone, l'iode permet d'obtenir des négatifs très intenses. On prend par exemple :

Hydroquinone	10
Sulfite de sodium anhydre	40
Bromure de potassium	1
Solution saturée de carbonate de sodium	100

à 100 centimètres cubes de ce bain on ajoute trois gouttes de :

Iode	0,5
Iodure de potassium	5
Eau	10

On amène ensuite le volume total à 250 centimètres cubes.

III. — Renforceurs et réducteurs.

RENFORCEMENT AU PYROGALLOL ⁽¹⁾. — Un négatif, préalablement développé au pyrogallol et séché, peut être développé à nouveau et renforcé subséquemment en chauffant fortement le révélateur sans fondre la gélatine. Le négatif ainsi traité acquiert une densité double de celle obtenue par la méthode ordinaire. Un relief considérable avec production d'un grain très fort se forme à la surface de la gélatine.

RENFORCEMENT AU CHLORURE MERCURIQUE ⁽²⁾. — Les clichés, blanchis après immersion dans le chlorure mercurique, sont lavés comme d'habitude. Au lieu du traitement par l'ammoniaque, on les soumet à l'action d'une solution d'acide tartrique à 2 % dans laquelle on a ajouté 2 grammes de chlorure stanneux.

Ce bain serait exempt des inconvénients que présentent l'ammoniaque et les révélateurs organiques.

RÉDUCTEUR AGFA. — Sous ce nom ⁽³⁾, l'Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation a livré au commerce une combinaison d'un sel ferrique et d'un hyposulfite alcalin. Ce produit est une poudre blanche, jaunâtre, grenue. On prépare le bain en dissolvant 5 grammes de substance dans 50 centimètres cubes d'eau ; cette quantité suffit pour un 9 × 12. La dissolution doit se faire en projetant la matière dans l'eau par petites portions ; en opérant ainsi, la dissolution se fait rapidement, ce qui n'a pas lieu quand on verse directement l'eau sur le produit. Il est bon d'éviter l'emploi d'une eau dure.

Ce réducteur convient très bien aussi pour les images pour projection et les diapositives. Le papier au gélatino-bromure peut être traité avec succès par le réducteur Agfa.

RÉDUCTION DE CLICHÉS TROP RENFORCÉS ⁽⁴⁾. — Quand un cliché a reçu une surexposition et qu'après fixage il paraît gris, uniforme, transparent mais avec tous les détails, on peut le renforcer par le procédé mercuro-ammoniacal. Si par hasard le cliché a été trop monté, si le renforcement a été trop poussé, il suffit après séchage de le passer dans un bain d'hyposulfite à 10 %. Le cliché revient à l'état primitif et se trouve prêt pour un nouveau traitement, mieux conduit. Il est bien entendu que l'on doit éliminer absolument l'hyposulfite avant le renforcement.

RÉDUCTEUR AU BICHROMATE DE POTASSIUM ET A L'ACIDE SULFURIQUE ⁽⁵⁾. — M. Clerc recommande l'emploi de ce mélange, déjà indiqué par Eder, comme excellent. Utilisé en solution diluée, il donne des effets comparables à ceux du persulfate d'ammonium. Sur les images positives, il n'amène pas de changement de tonalité.

Pour l'usage, on prend 3 grammes de bichromate de potassium et 30 centimètres cubes d'acide sulfurique que l'on verse dans l'eau. On amène le volume à 100 centimètres cubes. Cette solution peut être diluée de 200 à 1 000 fois pour l'emploi.

IV. — Procédés positifs.

KALLITYPIE. — La kallitypie est basée sur la combinaison de l'impression à image apparente et de l'impression par développement. Les préparations de ce genre subissent d'abord une première insolation jusqu'à l'apparition des grandes ombres, puis on les soumet à un développement qui complète l'image. La maison Lumière a indiqué autrefois un traitement kallitypique de son papier mat.

Voici deux exemples de préparation de papier kallitypique :

A) On imprime légèrement un papier recouvert de solution à 2 % d'oxalate double de fer et de

(1) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 214. — (2) Photographie, mai 1901.

(3) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 104. — (4) Loc. cit., 1901, 286.

(5) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 359.

sodium. On peut sensibiliser le papier par flottage ou par étendage au moyen d'une touffe de coton. Pour développer, on immerge dans un bain d'azotate d'argent à 1,5 %, acidulé par l'acide citrique. S'il se produisait une teinte jaune sur l'épreuve, on la passerait dans une solution d'acide oxalique.

B) On sensibilise le papier avec :

Oxalate ferrique	17,3
Azotate d'argent	6,9
Eau	100

le développement s'opère avec l'une des liqueurs :

	Tons noirs	Tons pourpres	Tons sépias
	Grammes	Grammes	Grammes
Borax	13,5	13,5	—
Sel (chlorure de sodium)	9,0	2,0	5,6
Eau	100,0	100,0	100,0
Bichromate de potassium à 1 %	20,0	20,0	10,0

Le développement opéré, on fixe dans de l'eau additionnée de 2,5 % d'ammoniaque.

PAPIER AU PLATINE (1). — Le procédé suivant a l'avantage d'être peu coûteux.

Il faut apporter un grand soin dans le choix du papier. Les papiers encollés à la gélatine doivent être rejetés ; ceux qui sont encollés à la résine sont bons. La préparation préliminaire à l'arrow-root doit être peu épaisse. La composition de la solution de fer ne doit pas être celle du procédé ordinaire au platine, car l'on ne pourrait guère empêcher l'image de s'étaler. On emploie donc une solution de sel de fer contenant une substance qui accélère la réduction et, dans ce but, l'oxalate de plomb convient très bien ; il est bon d'ajouter aussi un peu de bichlorure de mercure pour la même raison.

On prépare les solutions :

Acétate de plomb	10	} Après dissolution ajouter acide oxalique 4 dissous dans l'eau
Eau	100	

Il se forme un précipité qu'on lave à l'eau et sèche.

Oxalate de plomb	1
Solution d'oxalate ferrique à 20 %	100 centimètres cubes

Pour sensibiliser une feuille 40 × 50 on ajoute 5 centimètres cubes d'eau à la liqueur précédente et on étend le liquide au pinceau, en évitant de se servir d'un pinceau, à monture métallique. Le papier une fois sec se conserve mieux que le papier ordinaire au platine et ne réclame aucune précaution spéciale contre l'humidité au moment du tirage. On suit facilement la venue de l'image.

On développe avec une solution renfermant :

Solution d'oxalate et de phosphate de potassium	10
Solution de chloroplatinite de potassium à 1 : 6	1

La solution d'oxalate et phosphate se prépare ainsi :

Oxalate de potassium	100
Phosphate de potassium	50
Eau distillée	1000

Le développement est relativement lent ; il peut demander deux minutes.

On fixe dans l'eau renfermant 15 à 20 centimètres d'acide chlorhydrique par litre ; on laisse tremper cinq minutes et on lave, au besoin dans des bains plus faibles, puis à l'eau pure.

PAPIER AU CHARBON A L'ACIDE SALICYLIQUE (2). — L'acide salicylique augmente la durée de conservation du papier au charbon sensibilisé pendant les chaleurs. Voici la formule :

Bichromate de potassium	30 grammes
Ammoniaque	5 centimètres cubes
Acide salicylique	2,3 grammes
Alcool	23 »
Eau	1000 »

(1) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 233, — (2) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 311.

COLLODION SEC POUR POSITIFS PAR CONTACT ⁽¹⁾. — M. Wandolleck a décrit un procédé de collodion sec remarquable par sa simplicité.

La glace est d'abord préparée à la solution légère de caoutchouc pour fournir un substratum permettant l'adhérence de la couche de collodion. Elle est ensuite collodionnée avec le collodion ordinairement employé dans le procédé négatif et sensibilisée dans le bain suivant :

Azotate d'argent	100 grammes
Acide azotique	25 gouttes
Iodure de potassium en solution à 3 %	5 centimètres cubes
Eau	1000 » »

Après sensibilisation, la plaque est traitée par une solution de tannin à 3 %. On peut garder un mois les plaques ainsi préparées ; elles donneront un grain très fin et de beaux positifs.

L'exposition demande dix minutes à la lumière d'une lampe à pétrole.

On développe au pyrogallol :

Pyrogallol	1 gramme
Acide citrique	1 »
Eau	300 centimètres cubes

On prend 30 centimètres cubes de cette solution additionnée de 5 centimètres cubes d'une solution d'azotate d'argent à 1 %.

OBTENTION DE CONTRETYPES DIRECTS A LA CHAMBRE NOIRE. — Ce procédé sert à obtenir un négatif d'après un négatif. M. Drouillard ⁽²⁾ pose ses plaques faiblement. Il indique de rester en dessous du temps de pose et d'éviter la surexposition.

Le bain révélateur est au diamidophénol, à la dose de 0,5 gr. pour 100 centimètres cubes d'une solution à 3 % de sulfite de sodium anhydre.

On développe à fond et on lave le cliché obtenu. Ce cliché est fait d'après un négatif, il est donc positif. On expose le cliché à la lumière diffuse pendant sept minutes, en le laissant dans la cuvette que l'on maintient incliné.

A l'avance on a préparé une solution de permanganate à 10 %, puis une solution de sulfite à 1 %. L'exposition terminée, on rentre dans le laboratoire, on rince et on ajoute 5 à 6 gouttes d'acide sulfurique à la solution de permanganate (60 centimètres cubes pour une plaque 13 × 18) que l'on verse sur le cliché. L'image positive disparaît, on lave alors avec le bain de sulfite ; un négatif complet apparaît alors que l'on fait monter avec un révélateur.

Ce développement se fera plus lentement, aussi emploie-t-on un révélateur plus énergique. On doublera la dose de sulfite et on augmentera celle du diamidophénol.

Le cliché est fixé après développement.

V. — Virages.

VIRAGE DES ÉPREUVES AU GÉLATINO BROMURE D'ARGENT ⁽³⁾. — On prépare d'abord une solution renfermant du bromure cuivrique. Pour cela on dissout dans l'eau du bromure de potassium et du sulfate de cuivre ; on prend deux molécules du premier et une molécule du second. Les épreuves immergées dans ce bain blanchissent par suite de la transformation de l'image suivant la réaction :



L'image ainsi modifiée est lavée rapidement, puis plongée dans une solution renfermant, par litre, 2 grammes de chlorure d'or brun et 1,5 gr. de soude caustique rendue acide par l'emploi de l'acide acétique.

Le bromure de cuivre réagit et donne :



Les grands noirs viennent rapidement, mais le développement complet exige un temps assez long ; il est nécessaire de pousser à fond. (On peut éclaircir l'épreuve, en faisant précéder le passage à l'or d'un traitement par de l'eau alcalinisée, avec 1 à 2 grammes de soude caustique par litre.)

Le fixage doit être précédé et suivi de lavages abondants. Une addition de sulfite à l'hyposulfite empêche la coloration jaune des épreuves.

Il est bon d'opérer à l'abri d'une lumière trop vive.

(1) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 119.

(2) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 349.

(3) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 135.

VIRAGE AU PALLADIUM ⁽¹⁾. — Les épreuves lavées pendant cinq minutes sont placées dans une solution de chlorure de sodium, puis plongées dans :

	A	B
Chlorure de palladium et de potassium	1	1
Chlorure de sodium	10	—
Molybdate d'ammonium	—	10
Acide citrique	10	10
Eau	2000	2500

La formule B donne des tons chocolat.

On lave à l'eau pure après virage.

VIRAGE A DIVERS TONS DES PAPIERS AU CITRATE ⁽²⁾. — Un iodure alcalin, en quantité convenable dans un bain de virage à l'or au sulfocyanate d'ammonium, donne aux épreuves une tendance à virer en rouge. D'après M. Hélain, on compose le bain ainsi :

Sulfocyanate d'ammonium	5 grammes
Iodure de potassium	0 à 1,50 grammes
Eau	1000 grammes

A cette solution, on ajoute 0,25 gr. de chlorure d'or brun préalablement dissous.

On ne prépare que la quantité de bain que l'on peut utiliser dans un délai assez court. Le mode d'emploi est celui de tous les virages par bains séparés. Les épreuves, tirées à point, sont lavées, puis virées. On lave et on fixe.

Avec la dose maxima d'iode, on a des tons carmins. Les tons virant au violet s'obtiennent plus rapidement avec des bains moins chargés en iode.

VI. — Photographie des couleurs.

PRATIQUE DU PROCÉDÉ INTERFÉRENTIEL LIPPMANN. — M. Goddé ⁽³⁾ donne les renseignements suivants sur le processus à suivre.

L'émulsion étant peu sensible à la lumière, on se servira, pour la préparer, d'un éclairage rouge très clair, vert ou jaune ; ce dernier pourtant devra être diffusé au moyen d'un verre dépoli.

L'émulsion doit être transparente, continue et sans grain.

Ces conditions seront remplies si l'émulsion est faite à la température de 32° maximum.

A	Gélatine Drescher	4,00 grammes
	Bromure de potassium	0,53 »
	Solution alcoolique de violet de méthyle cristallisé à $\frac{1}{500}$	3,00 centimètres cubes
B	Eau distillée	90,00 »
	Azotate d'argent	0,750 grammes
	Eau distillée	10,000 centim. cubes

On prend deux flacons recouverts de drap et on maintient les deux vases à 32° (les bouteilles à encre en grès conviennent parfaitement).

La solution A est versée dans l'un des vases, puis on ajoute par petites quantités la solution B. On agite. L'émulsion est ensuite versée sur un filtre Brewer à 32°. On filtrera sur du verre, lavé au préalable.

L'émulsion est recueillie dans le deuxième flacon. Cette émulsion s'étend sur glace comme le collodion.

Quand la gélatine a fait prise, on passe les glaces dans l'alcool à 90° pendant 30 minutes, puis on les lave à l'eau courante. Une fois lavées, on laisse les glaces sécher sur un égouttoir. Sous cet état, elles se conservent plusieurs mois.

On rend ces glaces sensibles en les trempant dans le bain :

Erythrosine	0,25
Azotate d'argent à 1 %	2
Ammoniaque à 22°	0,50
Eau distillée	50

La glace est posée, après dessiccation, et passée au blaireau pour enlever le mercure qui pourrait adhérer.

Le développement se fait avec :

C	Bromure de potassium à 10 %	10
	Ammoniaque à 22°	2
	Eau	35
D	Solution aqueuse de pyrogallol à 1 %	10

(1) Bull. Soc. Franç. Phot., 1901, 487. — (2) Loco. cit., 1901, 259.

(3) Bull. soc. franç. phot., 1901, 351.

On verse D dans C. Le développement est très rapide et se termine en 15 à 20 secondes. Le plaque ne doit pas séjourner plus d'une minute. On lave et filtre dans l'hyposulfite à 15 ‰. Le lavage se fait rapidement.

Les couleurs apparaissent après dessiccation.

Quand on craint la surexposition, on se sert d'un révélateur moins énergique.

Glycine	5
Carbonate de potassium	25
Sulfite de soude cristallisé	25
Eau	100

On étend de dix fois son volume d'eau.

Si les couleurs n'apparaissent pas, on procéderait à un renforcement avec une solution de chlorure mercurique à 5 ‰. On développerait à nouveau dans le bain de glycine. Ce renforcement peut être suivi d'un second.

M. Naudet (1) indique certaines plaques du commerce comme pouvant servir à la photographie des couleurs par le procédé de M. Lippmann. La marque Chéron lui a donné de bons résultats et voici comment il recommande de traiter les plaques.

D'abord on leur fait subir une nouvelle sensibilisation dans :

Azotate d'argent	6 grammes
Acide acétique cristallisé	6 centimètres cubes
Eau	100 » »

Cette opération nécessite un éclairage très faible et en lumière rouge. Une immersion de 40 secondes suffit. Après lavage, on produit l'isochromatisme en laissant séjourner pendant 1 minute dans l'un des deux bains I ou II.

	I	II
Solution alcoolique de rouge de quinoléine à $\frac{1}{500}$	1 cent. cubes	— cent. cubes
» » de cyanine à $\frac{1}{250}$	2 » »	— » »
» » de cyanine à $\frac{1}{100}$	— » »	3 » »
» » d'érythrosine à $\frac{1}{500}$	— » »	2 » »
Eau	100 » »	100 » »

Après lavage, on laisse sécher dans l'obscurité la plus complète. 10 minutes permettent d'obtenir la dessiccation. On utilise aussitôt, car la glace ainsi préparée ne peut se conserver avec ses propriétés d'un jour à l'autre.

L'insolation dure 2 minutes par un temps clair, avec un objectif lumineux. L'auteur recommande de développer avec un bain, exempt d'alcalis libres, de crainte de décollement de la couche. Il préconise :

Amidol	0,5 grammes
Sulfite de sodium cristallisé	5,0 »
Eau	100 centimètres cubes
Solution de bromure de potassium à 10 ‰	2 » »

Une fois fixée, l'épreuve est lavée abondamment, renforcée au bichlorure de mercure et traitée, non par l'ammoniaque, mais par le révélateur ci-dessus ou le révélateur à l'oxalate ferreux.

Les couleurs apparaissent après le séchage.

MÉTHODE INDIRECTE. — MM. Lumière ont publié (2) d'intéressants détails sur le procédé suivi pour l'obtention des photographies en couleurs qu'ils avaient exposées en 1900. Nous puisons dans leur mémoire les renseignements que nous donnons.

L'obtention d'une épreuve en couleurs comporte trois groupes d'opérations :

1° La sélection des couleurs, c'est-à-dire la représentation sur trois négatifs séparés des radiations élémentaires rouges, jaunes et bleues réfléchies par l'objet ;

2° Le tirage de trois monochromes positifs colorés respectivement en rouge, jaune et bleu et correspondant aux négatifs ;

3° La superposition de ces trois monochromes constituant la synthèse des couleurs.

A. *Sélection des couleurs.* — La sélection des couleurs dépend de deux facteurs principaux : la sensibilité locale des plaques et la couleur des écrans. La grande variété des matières colorantes du commerce permet de faire varier à volonté la coloration des écrans ; mais il en est autrement de la sensibilisation des plaques. Jusqu'ici on n'est pas parvenu à préparer des émulsions au gélatino-bromure d'argent présentant à volonté un maximum de sensibilité pour telle ou telle région spectrale. Les propriétés propres du bromure d'argent ne peuvent être supprimées et il faut se contenter d'un résultat approximatif.

(1) *La photographie*, décembre 1900. — (2) *Bulletin soc. franç. phot.*, 1901, p. 204, 303, etc.

Un certain nombre d'expérimentateurs ont proposé d'employer, pour la sélection, des plaques panchromatiques, c'est-à-dire sensibles autant que possible à toutes les radiations du spectre. On simplifie ainsi les manipulations mais on opère au détriment de la sélection. Les écrans, en effet, laissent toujours passer une trop grande étendue spectrale, à moins, cependant, de faire usage d'écrans excessivement colorés, ce qui a le grave inconvénient de nécessiter l'augmentation du temps de pose.

On conçoit que, si la plaque photographique présente un maximum de sensibilité pour les seuls rayons que l'écran devrait laisser passer, on diminue l'importance des radiations accessoires et nuisibles qui traversent invariablement ledit écran. Il fallait donc rejeter les plaques panchromatiques et s'attacher à préparer trois séries de plaques au gélatino-bromure présentant respectivement et spécialement une sensibilité aussi considérable que possible pour les radiations vertes, orangées et violettes, en réduisant au minimum la sensibilité pour les autres régions spectrales.

Les matières colorantes, préparées dans le but de la teinture, ne conviennent pas à la sensibilisation des émulsions et il a fallu, après plusieurs milliers d'essais spectro-photographiques, préparer des matières colorantes nouvelles mieux adaptées au but à atteindre.

En préparant des tartréines, succinéines, saccharéines, etc., bromées ou iodées, de la résorcine et du métamidophénol, on a pu choisir des sensibilisateurs remplissant les conditions requises. Ces corps correspondent aux éosines, érythrosines, rhodamines, etc., dans lesquelles on a remplacé l'acide phthalique par les acides tartrique, succinique, etc.

L'examen spectroscopique a permis de préciser l'intensité et la nature de la couleur des écrans. En étudiant en même temps la sensibilité locale des plaques, il a été possible de partager le spectre en trois régions, dont chacune est représentée par un négatif.

B. *Tirage des monochromes.* — La détermination précise des temps de pose, la mesure des intensités des négatifs et des monochromes positifs n'est pas actuellement possible avec une approximation suffisante. Cependant la photographie des couleurs n'est admissible que si on réalise la concordance parfaite des trois monochromes et cela dans toute la gamme des demi-teintes, depuis les ombres les plus foncées jusqu'aux clairs les plus délicats.

La synthèse approchée n'a pu être obtenue que par des tâtonnements et c'est pour cela qu'il faut momentanément produire trois monochromes séparés, qu'on superpose provisoirement et qui permettent de juger de l'effet obtenu. Ces monochromes pouvant être ultérieurement affaiblis ou renforcés, il est possible d'arriver assez facilement de la sorte à un résultat final, donnant, avec une vérité assez grande, la reproduction des couleurs de l'objet photographié.

Le tirage des monochromes met à profit les méthodes du procédé au charbon, c'est-à-dire que l'on tire parti des propriétés de la gélatine bichromatée, matière qui s'insolubilise sous l'influence de la lumière. Le procédé est celui qui paraît le mieux convenir, et c'est le seul qui réunisse les qualités suivantes : 1° il peut donner des épreuves transparentes que l'on peut teinter ensuite avec des couleurs présentant la qualité, la stabilité, l'intensité que l'on désire ; 2° il permet d'augmenter ou de diminuer l'intensité des images.

Le procédé ordinaire ne convient pas et doit être modifié pour les raisons suivantes : 1° la couche sensible se laisse pénétrer trop profondément par la lumière, ce qui fournit des monochromes dont le relief, trop considérable, est un obstacle à superposition ultérieure des trois images élémentaires ; 2° la rapide altération des préparations et leur variation de sensibilité sont de sérieux obstacles.

Pour remédier à ces inconvénients, on a introduit dans les préparations gélatinées une matière colorante inactinique empêchant la pénétration des rayons lumineux dans l'épaisseur de la couche sensible. Cette matière colorante doit ensuite présenter les qualités suivantes : elle doit pouvoir être facilement éliminée par les lavages, après développement ; elle ne doit donc se fixer ni sur la gélatine ordinaire, ni sur la gélatine chromée ; elle doit, en outre, être sans action sur les bichromates alcalins. Après de nombreux essais, les auteurs n'ont trouvé pour remplir ces conditions que le rouge cochenille résultant de l'action de l'acide naphthionique sur l'acide β -naphthol sulfonique.

Pour remédier à la variation de sensibilité des épreuves qui empêchait de produire des séries d'images aussi identiques que possible, le citrate bisodique a été choisi. Il a semblé atteindre autant que possible le but proposé.

Comme le mode opératoire consiste à colorer après coup des reliefs en gélatine chromée dans des bains de teinture jusqu'à intensité convenable, il a fallu chercher des matières colorantes réunissant les avantages suivants : 1° stabilité des couleurs à la lumière ; 2° fixation sur la gélatine insolubilisée ; 3° possibilité d'augmenter ou de diminuer l'intensité des monochromes ; 4° qualité de couleurs s'accordant entre elles de façon à comprendre toutes les régions spectrales et s'accordant également avec la couleur des écrans et la sensibilité locale des plaques. Ces avantages sont rencontrés dans les matières suivantes : bleu pur de diamine, érythrosinate de cuivre et chrysophénine.

Les trois monochromes devant posséder des dimensions absolument égales, on prend, comme

support provisoire de la gélatine bichromatée, un papier spécial inextensible, obtenu en étendant sur le papier baryte du commerce une couche de vernis à base de résine en solution alcoolique.

C. *Superposition des monochromes.* — On produit les trois monochromes sur des verres, servant de support provisoire, préalablement talqués et collodionnés de façon à permettre ultérieurement le décollement de la pellicule. Le papier est alors collé sur le monochrome jaune à l'aide d'une solution de gélatine ; après séchage, il est décollé du verre et entraîne avec lui l'image représentant les radiations jaunes de l'objet photographié ; il est alors collé sur les monochromes bleu et rouge après repérage. Il ne reste plus alors, après collage de cette épreuve ainsi produite sur le verre qui doit le recevoir définitivement qu'à décoller à l'eau chaude le papier qui a servi de support.

D. *Obtention des négatifs.* — Les écrans à utiliser sont en gélatine colorée. On recouvre des glaces de 2 millimètres d'épaisseur d'une couche de gélatine dissoute dans dix fois son poids d'eau. La solution doit être bien filtrée. Après avoir versé 5 centimètres cubes de solution pour chaque 100 centimètres carrés, on fait prendre en gelée sur une table refroidie, à l'abri des poussières.

La détermination des temps de pose, si délicate déjà dans les cas ordinaires, devient plus difficile ici. Il faut tenir compte d'éléments nouveaux tels que l'interposition d'écrans colorés et l'emploi de trois séries de glace sensibles, possédant des propriétés différentes. Il faut généralement dix ou douze fois plus de pose avec les écrans orangés et verts qu'avec l'écran bleu violet. Les plaques employées sont celles que la maison Lumière livre au commerce sous le nom de plaques orthochromatiques A, sensibles au vert, B, sensibles au rouge et à l'orange et les plaques ordinaires, sensibles au bleu et au violet (étiquette bleue). Les plaques A se manipulent à la lumière rouge, les autres nécessitent l'éclairage à la lumière verte.

Il faut pour opérer sans accidents une chambre solidement fixée, de façon à éviter des déplacements au moment de la substitution des glaces et des écrans. Rappelons que l'écran bleu violet se met avec les glaces « étiquette bleue » sensibles au bleu et au violet, l'écran vert avec les plaques de la série A et l'écran orangé avec les glaces de la série B.

De crainte de halos, dont l'effet serait désastreux par suite de son intensité variable avec les monochromes, on prend des glaces à couche épaisse dont le dos est enduit d'un collodion à 1,5 % saturé de chrysoïdine, soit environ 20 grammes par litre. Ce collodion s'enlève facilement après le développement au moyen d'un tampon de coton imbibé d'un mélange d'alcool et d'éther.

Les révélateurs qui conviennent sont ceux qui donnent des négatifs doux sans empâtement et des demi-teintes. Le diamidophénol a semblé réunir le mieux les conditions requises. Le développement demande beaucoup de soins car toute irrégularité entraîne la perte irrémédiable du cliché. On retrouverait dans l'épreuve finale des traces colorées de défauts inaperçus dans la photographie ordinaire. Pour l'affaiblissement ou le renforcement, on devra donc se servir uniquement de réactifs très dilués.

Le renforçateur et l'affaiblisseur contiendront :

Eau	250	100
Iodure mercurique	1	—
Sulfite de sodium anhydre	10	—
Solution d'affaiblisseur au peroxyde de cérium	—	5

L'agitation est nécessaire pendant ces opérations.

Les clichés lavés et séchés sont encadrés de papier noir comme dans le procédé au charbon.

Les teintures sont : 1° le bleu méthylène nouveau N, $C^{18}H^{22}Az^3ZnCl$, c'est le chlorozincate du diéthyl-paramidocrétylthiazine ; 2° le jaune auramine G, $C^{17}H^{22}Az^3Cl$, chlorhydrate de l'amido-diméthyl-paradiamido-ortho-dicrésylméthane ; 3° le jaune métanile, $C^{18}H^{14}Az^3SO^3Na$, phényl-amidoazobenzène-métasulfonate de sodium ; 4° l'érythrosine, $C^{20}H^{14}O^3Na^2$, tétraiodofluorescéine. On compose les bains comme nous l'indiquons :

	Vert	Bleu-violet	Orangé
	Centimètres cubes	Centimètres cubes	Centimètres cubes
Solution de bleu de méthylène N à 0,5 %	5	20	—
» d'auramine G à 0,5 %	30	—	—
» d'érythrosine à 0,5 %	—	—	18
» de jaune métanile saturée à 15°	—	—	20
Eau	—	30	—

Les glaces gélatinées sont alors immergées dans ces bains de teinture, préalablement filtrés et amenés à 20°. Les bains doivent être constamment agités pendant la teinture ; après 5 minutes d'immersion, on retire du bain, on lave et on met à sécher.

Pour atteindre l'intensité de couleur qui convient et assurer la conservation des écrans, les

glaces teintées sont collées deux à deux, couche contre couche, au moyen d'une solution concentrée et visqueuse de baume du Canada dans le chloroforme.

E. *Préparation des papiers sensibles.* — On recouvre les bords de plaques bien propres et talquées d'une solution à 1,5 % de caoutchouc (pour dissolution) dans la benzine cristallisable. On passe cette couche au pinceau. On applique ensuite la glace d'un collodion spécial.

Coton poudre	12,5
Huile de ricin	3
Ether	625
Alcool	500

La couche sèche est recouverte d'une feuille de beau papier, coupée à la dimension de la plaque. A cet effet, la lame de verre et le papier sont placés côte à côte dans une cuvette contenant une solution de gélatine à 7 %, amenée à 50° environ. Le côté baryte du papier est mis en contact avec le verre collodionné. L'excès de gélatine est enfin éliminé à l'aide d'une raclette, puis le tout est mis à sécher. On pose alors une couche d'un vernis renfermant parties égales d'alcool et de vernis blanc A de Sehnée.

Après 12 heures de séchage à la température ordinaire, le support est préparé pour recevoir la couche sensible.

Gélatine pour émulsion	120 grammes
Colle forte Coignet	120 »
Bichromate d'ammonium	60 »
Rouge cochenille	1 »
Citrate dipotassique (solution à 25 %)	40 centimètres cubes
Alcool	200 »
Eau	1000 »

On met d'abord la gélatine et la colle dans l'eau où on les laisse gonfler pendant 12 heures, ensuite on fait dissoudre au bain-marie (50-60°), puis on laisse refroidir à 35° et l'on ajoute successivement et en agitant le bichromate, le citrate, le rouge de cochenille et enfin l'alcool, par petites portions. On filtre sur une toile fine, puis on étend cette substance sensible sur les plaques recouvertes de papier préparé ; on compte 15 centimètres cubes de mélange pour une surface 13 × 18.

Les plaques sont mises alors sur une table de marbre ou de verre, refroidie au moyen de glace. On sèche les glaces, une fois la couche prise en gelée dans une étuve obscure, ventilée et dont la température n'excède pas 20°. Cette dessiccation ne doit pas excéder 12 heures ; elle est délicate, car toute irrégularité se traduit par des zones colorées. Les papiers sensibles sont décollés des glaces aussitôt la dessiccation terminée.

F. *Tirage, développement et coloration des monochromes.* — L'exposition des papiers sensibles s'effectue comme s'il s'agissait de papier au charbon ordinaire. L'image n'est pas visible et il faut faire usage de photomètres. On procède au report après l'impression. On a préparé d'avance des plaques talquées et collodionnées, comme on l'a indiqué au début, puis enduites d'une couche de solution étendue de caoutchouc dans la benzine.

Cette couche sèche, on immerge l'épreuve sur papier et la plaque de verre qui doit la recevoir pendant 15 à 20 secondes dans une cuvette remplie d'eau glacée. La surface sensibilisée est mise en contact avec la couche et l'excès d'eau est chassé à la raclette. Le report s'effectue comme au charbon.

Avant de développer, on met sous presse pendant 5 minutes, puis on plonge dans l'eau froide pendant 2 heures pour permettre à la gélatine de se gonfler bien uniformément.

Pour développer, on plonge dans l'eau à 38° pendant une demi-heure ; le papier qui servait de premier support se détache alors facilement. La couche se décolore et, en un quart d'heure, l'image est dépouillée. Il ne reste plus sur le verre qu'une image incolore présentant un léger relief constitué par de la gélatine insolubilisée. On lave alors à l'eau froide, puis on passe la plaque à l'alcool pendant 5 minutes et on met à sécher.

Les images incolores sont immergées dans les bains de teinture.

	Rouge	Bleu	Jaune (1)
Solution à 3 % d'érythrosine J.	25	—	—
Solution de bleu pur diamine F à 3 %	—	50	—
Chrysophénine G	—	—	4
Solution de colle forte à 15 %	—	70	—
Alcool	—	—	200
Eau	1000	1000	1000

L'érythrosine J, $C^{10}H^6I^4O^5Na^2$ dérive de la tétraiodofluorescéine ; le bleu pur diamine F, $C^{34}H^{24}Az^6S^4O^{16}Na^4$, est le diméthoxydiphénylbizasoamidonaphthol-tétrakisulfonate de sodium amidonaphthol et la chrysophénine G, $C^{30}H^{26}Az^4S^3O^8Na^2$ est le stilbènedisulfonate de sodium biazophénétol.

(1) Faire d'abord la solution aqueuse à 70°, puis ajouter l'alcool.

La coloration des monochromes s'effectue à la température ordinaire; elle exige 12 heures d'immersion pour être complète. On lave à l'eau froide et on met à sécher. Les monochromes rouges et bleus demandent une immersion préalable; avant le lavage définitif dans une solution de sulfate de cuivre à 5 %.

Avant de réaliser la superposition définitive des trois pellicules, on procède à un premier essai, en superposant les monochromes jaune, bleu et rouge posés sur leurs verres. On juge ainsi suffisamment de la synthèse des couleurs.

On peut augmenter l'intensité des monochromes par voie de teinture ou la diminuer par lavages. Le jaune et le rouge se prêtent à ce deuxième mode de traitement. Si l'image est trop verte, on renforcera l'image rouge.

Le bleu ne s'affaiblit que dans l'eau contenant une faible quantité de gélatine ou de colle (0,5 à 1 %).

Lorsque l'essai préalable a montré la parfaite concordance des monochromes et que le rouge et le bleu ont été à nouveau, après correction, passés au sulfate de cuivre, on recouvre la surface des trois images de la solution de caoutchouc à 1,5 %. Une couche de collodion à 1 % est passée après séchage.

Pour coller les trois pellicules, on utilise un support provisoire constitué par le papier dont le mode d'obtention a été décrit à propos de la préparation des papiers sensibles.

Ce papier est appliqué sur le monochrome jaune et collé avec une solution de colle forte à 15 %.

Le séchage terminé, on décolle le papier qui entraîne avec lui la pellicule jaune, puis on l'applique ensuite sur le monochrome bleu en faisant usage de :

Gélatine dure	120
Glycérine	50
Eau	1000

Cette solution chaude est mise dans une cuvette dans laquelle on plonge le monochrome bleu sur verre, puis le papier portant la pellicule jaune; on fait glisser le papier sur le verre jusqu'à ce que les deux images se superposent exactement, l'excès de solution est enlevé à la raclette. Le papier étant sec, on le décolle de nouveau du verre, ce papier entraîne la pellicule correspondant au monochrome bleu et il porte alors les images jaunes et bleues superposées.

On utilise la même solution de gélatine glycinée, et on réalise la superposition de la même manière, pour le monochrome rouge.

Il est facile d'enlever le papier à l'eau tiède, car le premier report a été fait à la colle forte qui est beaucoup plus soluble que la gélatine.

Les images sur papier exigent des monochromes plus faibles que les images destinées à être vues par transparence, celles-ci doivent être intenses et les irrégularités qu'elles peuvent présenter ont moins d'importance que pour les premières.

Ainsi obtenues, sans avoir une inaltérabilité absolue, les épreuves en couleurs peuvent rester exposées à la lumière diffuse pendant plusieurs années sans présenter d'altération appréciable.

VII. — Chimie photographique.

MM. Lumière et Seyewetz (1) ont étudié les réactions qui se produisent dans les solutions utilisées pour le virage et le fixage combinés des épreuves sur papier au chlorocitrate d'argent et la théorie de ces opérations. L'influence néfaste de l'hyposulfite de sodium retenu par les épreuves est connue depuis longtemps. MM. Davanne et Girard ont démontré que l'hyposulfite de sodium resté dans les épreuves devient, par suite de la réaction acide du bain de virage, l'agent actif d'altération des épreuves virées et fixées simultanément. Les bains de virage-fixage, après avoir été abandonnés, ont été de nouveau utilisés à l'apparition des papiers aux émulsions au chlorocitrate d'argent, à cause de la difficulté de traiter ces papiers par les bains de virage et fixage séparés, à réaction alcaline et préparés depuis un temps un peu long.

Les réactions complexes auxquelles peuvent donner lieu les diverses substances mises en présence n'avaient pas été étudiées et vérifiées expérimentalement, aussi était-il intéressant de chercher à élucider les divers phénomènes prenant naissance pendant le virage-fixage.

I. — Comme type de virage fixateur, on a choisi le bain indiqué par la Société Lumière pour le traitement de ses produits. Il comprend : *Hyposulfite de sodium, alun, acétate de plomb et chlorure d'or*.

En étudiant les réactions des corps mis en présence deux à deux, il est facile de se rendre compte de ce qui va se passer dans le bain de virage-fixage.

L'alun se comporte avec l'hyposulfite de sodium comme le sulfate d'aluminium avec ce dernier sel; il y a précipitation d'alumine, dégagement de gaz sulfureux et dépôt de soufre. C'est ce qui

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1902, XXVII, 137.

se produit dans la préparation du bain de virage-fixage quand on fait à chaud la dissolution des deux sels précédents. Si l'on faisait bouillir un temps suffisant la liqueur, on arriverait à une décomposition complète de l'alun; le rôle de ce sel deviendrait illusoire. En ajoutant, comme on indique de le faire dans certaines formules, de l'hyposulfite et de l'alun à de l'eau chaude et en laissant refroidir, l'alun ne subit plus qu'une décomposition partielle.

En opérant à froid, les choses se passent autrement. D'abord, le sulfate d'aluminium donne, avec l'hyposulfite de sodium, de l'hyposulfite d'aluminium, par double décomposition.



Ce sel d'aluminium étant très instable se décompose au contact de l'eau en donnant de l'hydrogène sulfuré et du sulfate d'aluminium.



L'hydrogène sulfuré, rencontrant de l'hyposulfite de sodium en excès, donne du bisulfite et du sulfure acide de sodium, en même temps qu'un dépôt de soufre. En même temps se trouve dans la solution de l'acide sulfureux, il en résulte la formation d'acide pentathionique. L'hyposulfite de sodium qui domine dans la liqueur ramène cet acide à l'état de pentathionate de sodium, d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré, par suite de la production transitoire d'un hyposulfite acide.

En résumé, le sulfate d'aluminium est constamment régénéré, mais ce cycle de réactions n'est parcouru que très lentement, par suite du peu d'énergie de toutes ces réactions. Le bisulfite de sodium a, du reste, un effet retardateur marqué sur cette décomposition de l'hyposulfite.

En présence d'acétate de plomb, l'hyposulfite de sodium en excès donne un hyposulfite double de plomb et de sodium soluble. Ce sel est peu stable à chaud, aussi ne faut-il faire l'addition du sel de plomb que lorsque la solution d'hyposulfite et d'alun est complètement refroidie.

Le chlorure d'or est réduit par l'hyposulfite et transformé en hyposulfite d'or et de sodium (sel de Fordos et Gélis) $\text{Au}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 3 \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$. C'est cet hyposulfite double qui agit probablement comme sel d'or au minimum dans le virage et le fixage combinés.

L'alun et l'acétate de plomb subissent une double décomposition et le sulfate de plomb produit, en présence d'hyposulfite de sodium libre, passe à l'état d'hyposulfite double de plomb et de sodium.

Les réactions entre le chlorure d'or et l'alun sont nulles probablement, quant à celle qui prend naissance entre le chlorure d'or et l'acétate de plomb, elle aboutit à la production de chlorure de plomb, que dissout l'hyposulfite, et d'acétate d'or.

Le bain de virage contient donc, en fin de compte, des chlorures, sulfates et acétates d'aluminium, de sodium et de potassium, du bisulfite et du sulfure acide de sodium, en présence d'une grande quantité d'hyposulfite de sodium et de plomb et de faibles quantités d'hyposulfite d'or et de sodium.

II. — Une fois connus les différents éléments du bain de virage et fixage, nous allons examiner les phénomènes que peut amener l'emploi de ce bain.

L'image, au contact du bain, va subir des transformations. Après lavage, elle reste presque complètement débarrassée des sels solubles. Il y a donc seulement à considérer ce qui peut se produire entre les corps contenus dans le bain et le mélange d'argent réduit et de chlorure d'argent que nous supposons constituer l'image.

L'image passe du rouge violacé au jaune rougeâtre sous l'action de l'hyposulfite; le chlorure d'argent s'est dissous dans ce réactif. L'hyposulfite d'or et de sodium va amener la dissolution d'une certaine quantité d'argent et son remplacement molécule à molécule par de l'or précipité. En l'absence d'un sel de plomb, le ton obtenu est rougeâtre; en présence d'un sel de plomb, au contraire, le ton fonce. Une faible quantité de ce métal suffit pour atteindre ce résultat; on peut l'introduire indifféremment à l'état d'azotate ou d'acétate. Il semblerait, d'après l'étude de ces phénomènes, que le plomb produirait une sorte de mordantage; ce métal se précipiterait d'abord sur l'image en lui enlevant de l'argent puis, à son tour, il serait dissous et remplacé par de l'or. En tout cas, l'image ne renferme plus, après virage, que de l'or et de l'argent. Le virage au plomb seul peut se produire, en l'absence de l'or, quand la solution renferme de l'acide pentathionique; cet acide prend naissance, comme nous l'avons vu plus haut, quand on met l'alun en présence d'une solution bouillante d'hyposulfite. Ce virage au plomb n'a plus lieu quand on a préparé à froid la liqueur, ce qui évite la réaction de l'alun sur l'hyposulfite.

Ce rôle du plomb est très particulier et les métaux que l'on cherche à lui substituer n'ont pas donné de résultats pratiquement utilisables. Le chlorure stanneux seul remplace à peu près comme action le sel de plomb, il a l'inconvénient de ne se produire qu'après un lavage prolongé et de donner des blancs teintés en jaune.

Dans les virages au plomb, l'acidité, ou au moins la neutralité, est nécessaire; l'alcalinité annihile l'action du mélange vireur. Avec un bain sans plomb on a un virage rapide en acidifiant la liqueur, mais les épreuves sont rongées dans les teintes claires. Il ne faut pas dépasser 7,5 cc. d'acide chlorhydrique ou 12 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pour 100 centimètres cubes de liquide.

SUR L'ÉLIMINATION PAR LAVAGE A L'EAU DE L'HYPÓSULFITE DE SOUDE RETENU PAR LES PAPIERS ET LES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES

Par MM. Lumière frères et A. Seyewetz.

A. — ÉLIMINATION DE L'HYPÓSULFITE RETENU PAR LES PAPIERS

L'élimination de l'hyposulfite de soude retenu après fixage par les épreuves sur papier s'obtient généralement en faisant passer un courant d'eau dans une cuve contenant les épreuves.

Si l'on soumet des épreuves sur papier couché (papiers au citrate d'argent ou papiers au gélatino-bromure d'argent) à un lavage de ce genre pendant un temps prolongé, on s'aperçoit que malgré d'énormes quantités d'eau consommées, il reste toujours dans la couche des traces d'hyposulfite de soude. On en décèle aisément la présence en ajoutant un cristal de nitrate d'argent aux dernières gouttes de liquide, recueillies par pressage des épreuves mises en tas.

On est donc exposé à laisser dans la couche de l'hyposulfite de soude, si on ne lave pas les épreuves assez longtemps ; si, au contraire, le lavage est trop prolongé, on détermine une altération de l'épreuve.

Nous avons recherché si l'on peut soumettre les épreuves à un traitement plus rationnel, qui ne consomme pas des volumes d'eau si disproportionnés à la quantité d'hyposulfite à éliminer.

A cet effet, nous avons d'abord étudié comment l'élimination de l'hyposulfite se produit.

Dans tous nos essais, nous avons utilisé le papier au citrate d'argent Lumière.

Nous avons d'abord soumis une seule épreuve 13×18 , à une série de lavages successifs. Dans les premiers essais, nous avons employé 500 centimètres cubes d'eau pour chaque traitement ; ensuite nous n'avons utilisé que 100 centimètres cubes, quantité strictement nécessaire pour que l'épreuve soit convenablement baignée dans le liquide.

Dans les deux cas, nous avons fait des essais comparatifs en prolongeant les lavages pendant 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, une demi-heure. Nous avons évalué la quantité d'hyposulfite éliminé, par titrage avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

Ces titrages nous ont montré :

1° Que la quantité totale d'hyposulfite de soude éliminé après chaque opération est la même si on emploie 100 centimètres cubes ou 500 centimètres cubes d'eau ;

2° Que la quantité maxima d'hyposulfite que l'on trouve dans chaque eau de lavage est sensiblement la même après 5 minutes de contact, 10 minutes, un quart d'heure ou une demi-heure.

Il nous suffira donc d'indiquer les résultats de l'un des essais pour les faire connaître tous. Prenons le cas dans lequel l'épreuve a séjourné chaque fois 5 minutes dans 100 centimètres cubes d'eau. On prélève 80 centimètres cubes de liquide pour faire le titrage avec la liqueur d'iode en présence d'amidon. L'épreuve a été lavée suffisamment avant le virage pour éliminer le nitrate d'argent et l'acide citrique en excès, afin que ces substances n'apportent aucune perturbation dans les titrages.

Voici les résultats obtenus, rapportés à une solution d'iode 1/200 normale.

Désignation des lavages faits avec 100 centimètres cubes d'eau	Nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode pour 100 centimètres cubes d'eau de lavage		Quantité d'hyposulfite correspondant à l'iode employée, renfermée dans 100 centimètres cubes d'eau de lavage	
	Epreuve grossièrement essorée dans buvard	Epreuve simplement égouttée	Epreuve grossièrement essorée dans buvard	Epreuve simplement égouttée
1 ^{er} lavage	355	450	0,440	0,558 d'hyposulfite dans 100 cent. cubes
2 ^{me} lavage	18	40	0,0223	0,0496 » »
3 ^{me} lavage	3,9	6	0,0048	0,0074 » »
4 ^{me} lavage	1,6	1,8	0,00198	0,0022 » »
5 ^{me} lavage	0,62	1,25	0,00075	0,0015 » »
6 ^{me} lavage	0,5	0,5	0,00062	0,0006 » »
7 ^{me} lavage	0,25	0,25	0,00031	0,0004 » »
8 ^{me} lavage	0,125	0,125	0,00026	0,00016 » »

Les nombres précédents montrent que la quantité d'hyposulfite de soude restant dans l'épreuve essorée au buvard est environ vingt fois plus faible avant le deuxième lavage qu'avant le premier, puis cette quantité diminue notablement du deuxième au troisième lavage, elle devient très faible après le cinquième lavage et peut être considérée comme pratiquement négligeable après le septième lavage.

Dans le cas de l'épreuve simplement égouttée, l'élimination est moins rapide au début, mais à partir du quatrième traitement, elle devient comparable à celle de l'épreuve grossièrement essorée.

Les résultats sont sensiblement identiques si on ne lave l'épreuve que partiellement avant le virage ou même si on ne l'immerge pas préalablement dans l'eau.

Lorsqu'on essaie de réduire la durée des lavages à 1 minute environ au lieu de 5 minutes, l'élimination de l'hyposulfite est beaucoup moins complète, et après le huitième lavage, on trouve encore 0,0013 gr., d'hyposulfite dans 100 centimètres cubes d'eau.

On peut donc adopter la durée de 5 minutes environ comme minimum de temps nécessaire pour produire le maximum d'élimination.

Les essais précédents ont été répétés un grand nombre de fois et, dans tous les cas, nous avons trouvé sensiblement les mêmes résultats.

Enfin nous avons recommencé en opérant sur dix épreuves 13×18 au lieu d'une. Nous avons employé pour chaque opération une quantité d'eau dix fois plus grande que précédemment, soit 1 litre. Les épreuves ont été lavées dans des cuvettes 24×30 , en les agitant constamment, puis en les soumettant simplement à un égouttage sommaire au moment du passage d'un lavage au suivant.

Désignation des lavages	Nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode pour 100 centimètres cubes d'eau de lavage	Quantité d'hyposulfite renfermée dans 100 centimètres cubes d'eau de lavage	Désignation des lavages	Nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode pour 100 centimètres cubes d'eau de lavage	Quantité d'hyposulfite renfermée dans 100 centimètres cubes d'eau de lavage
1 ^{er} lavage	302	0,375	5 ^{me} lavage	0,75	0,00093
2 ^{me} lavage	22,5	0,0279	6 ^{me} lavage	0,5	0,00062
3 ^{me} lavage	2,9	0,00359	7 ^{me} lavage	0,25	0,00031
4 ^{me} lavage	0,87	0,00107	8 ^{me} lavage	0,125	0,0015

Ces résultats semblent prouver que l'élimination suffisante de l'hyposulfite peut être obtenue après huit lavages de 5 minutes à raison de 100 centimètres cubes d'eau par épreuve, les cuvettes étant bien rincées après chaque opération.

Nous avons essayé, comparativement à la méthode d'élimination par diffusion, de laver une épreuve pendant 20 minutes sous un robinet débitant environ 7,500 l., d'eau par minute, c'est-à-dire en consommant 150 litres d'eau. On a laissé, ensuite, l'épreuve 5 minutes dans 100 centimètres cubes d'eau, puis titré l'hyposulfite. On a trouvé que, dans ces conditions, il faut 1,1 cc., de solution 1/200 normale de liqueur d'iode, c'est à peu près la même quantité qu'après le cinquième lavage dans le procédé d'élimination par diffusion.

Nous avons répété le même essai en changeant la cuvette après 10 minutes afin de voir si la petite quantité d'hyposulfite pouvant rester au fond empêche la diffusion de se produire. Les résultats du titrage ont été sensiblement les mêmes que dans le traitement direct par un courant d'eau sans interruption.

Un autre essai comparatif a été fait en lavant l'épreuve sur le dos d'une cuvette pendant 20 minutes : l'épreuve étant laissée 10 minutes sur l'une de ses faces et 10 minutes sur l'autre. Les résultats du titrage ont été presque identiques à ceux du lavage dans la cuvette sous un courant d'eau.

On peut représenter par une courbe les résultats du titrage après chaque traitement par l'eau dans le cas d'une épreuve unique, lavée 5 minutes dans huit bains successifs renfermant 100 centimètres cubes d'eau chacun. On prend comme abscisses les nombres indiquant combien de lavages ont été faits, et comme ordonnées les quantités d'hyposulfite restant dans l'épreuve après chaque lavage. On voit que la courbe présente une dépression très brusque en passant du premier traitement par l'eau au deuxième, puisque la dépression s'atténue d'une façon considérable du deuxième au troisième lavage pour devenir très faible à partir de ce dernier.

Difficulté de l'élimination des dernières portions d'hyposulfite.

Nous pensions primitivement qu'on arrivait à éliminer complètement l'hyposulfite retenu dans l'épreuve en employant l'un ou l'autre des procédés précédents. Nous nous basions pour vérifier ce fait sur l'absence de toute réaction produite par l'addition de nitrate d'argent ou de liqueur d'iode aux dernières eaux de lavage.

Nous avons reconnu que, malgré l'absence de ces réactions, des quantités très appréciables d'hyposulfite étaient pourtant retenues énergiquement par la couche gélatinée du papier. Pour déceler leur présence, il suffit, après avoir bien égoutté les épreuves, de les presser fortement avec la main et de recueillir la petite quantité de liquide ainsi éliminée. On constate que ce liquide donne les réactions de l'hyposulfite de soude.

Nous avons fait une série d'essais pour déterminer dans quelles conditions on arrive le mieux à éliminer ces dernières traces d'hyposulfite.

Si l'on presse les épreuves après chaque lavage, on remarque que la quantité d'hyposulfite devient très faible et peut être éliminée rapidement. D'ailleurs ce phénomène a déjà été constaté avec diverses substances, notamment avec les fibres textiles imprégnées de sels solubles dans l'eau : l'élimination de ces sels se produit d'autant plus facilement qu'on tord mieux les fibres.

Nous avons, dans nos essais, comparé divers modes de pressage. Une série d'épreuves égouttées ont été placées en tas dans une cuvette 13×18 , puis pressées; une autre série d'épreuves ont été, après chaque traitement par l'eau, placées les unes à côté des autres, ou en tas, dans des doubles de papier buvard, puis pressées. Enfin, nous avons essayé de combiner les deux procédés, et nous avons constaté qu'on obtient ainsi l'élimination la plus complète et la plus rapide de l'hyposulfite de soude. Toutefois, il faut avoir soin, après avoir exprimé l'eau des épreuves en les pressant en tas dans la cuvette, de les humecter à nouveau avec une petite quantité d'eau avant de les presser entre les deux buvards.

Néanmoins, si l'on se contente de presser fortement les épreuves les unes à côté des autres entre deux feuilles de buvard, on arrive, après sept traitements successifs par 100 centimètres cubes d'eau pour chaque épreuve, à éliminer toute trace d'hyposulfite de soude décelable et à ne plus avoir de réaction sensible par le nitrate d'argent.

On est frappé de l'efficacité de ce traitement en le comparant aux procédés ordinaires.

Avec le simple lavage sous l'eau courante, en faisant flotter les épreuves dans une cuvette, nous avons lavé dix épreuves 13×18 dans une cuvette 24×30 pendant 5 heures, avec un robinet débitant 7,5 l. à la minute (soit 2,250 l. en 5 heures). Nous avons constaté, en pressant les épreuves, qu'elles donnent avec le nitrate d'argent une réaction à peu près aussi intense qu'au moment où les eaux ne contiennent plus des quantités appréciables d'hyposulfite.

Les conditions du lavage ne sont pas notablement améliorées si l'on change les épreuves de cuvette par exemple tous les quarts d'heure, pour se mettre à l'abri de l'hyposulfite qui a pu rester au fond.

Par contre, elles sont modifiées d'une façon appréciable si on presse fortement les épreuves dans la cuvette en faisant égoutter l'eau de pressage avant de faire un nouveau traitement par l'eau.

Essai de lavage sous un courant d'eau.

Dans le mode opératoire habituel, de petites quantités d'hyposulfite de soude peuvent s'accumuler au fond de la cuvette. Si on lave une épreuve sur une surface plane, le dos d'une cuvette par exemple, cet inconvénient est supprimé.

Si l'on presse une épreuve lavée 2 heures sur le dos d'une cuvette (avec un robinet débitant 450 litres d'eau à l'heure), le liquide recueilli contient encore une notable proportion d'hyposulfite de soude.

Nota. — On peut facilement se rendre compte de la difficulté que doit présenter l'élimination de l'hyposulfite renfermé dans la couche gélatinée. Il suffit de verser de l'eau sur une épreuve placée sur une brique poreuse. Quelle que soit la face de l'épreuve en contact avec la brique, l'eau reste à la surface. Ce phénomène montre avec quelle difficulté l'eau traverse la couche gélatinée (1).

CONCLUSIONS

Il résulte des essais précédents que, dans les procédés habituellement employés pour le lavage des épreuves, la plus grande partie de l'eau est consommée inutilement.

Pour effectuer le lavage complet d'une série de dix épreuves, voici comment il nous paraît convenable d'opérer, si l'on veut obtenir de la façon la plus rapide et la plus complète l'élimination de l'hyposulfite de soude.

Immerger sept fois successivement pendant 5 minutes chaque fois, dans une cuvette 30×40 , contenant environ 1 litre d'eau pour chaque lavage. Avoir soin de bien agiter les épreuves pour éviter qu'elles ne se collent entre elles. Après chaque traitement, placer les épreuves les unes sur les autres dans une cuvette 13×18 , l'image tournée vers le fond de la cuvette. Faire couler l'eau d'égouttage — presser fortement les épreuves avec la main en faisant écouler le liquide ainsi exprimé — humecter les épreuves à nouveau avec une petite quantité d'eau — les soumettre à une deuxième pression entre deux feuilles de buvard, en les plaçant les unes à côté des autres.

Pour rendre plus efficace la pression entre les doubles de papier, il sera avantageux de faire usage d'un rouleau ou d'un battoir.

(1) Nous avons essayé d'éliminer toute trace d'hyposulfite de soude par simple lavage à l'eau courante dans une cuvette. Nous avons trouvé que, en lavant dix épreuves dans une cuvette 30×40 avec un robinet débitant 450 litres d'eau, on obtient encore, après 2½ heures de lavage continu (soit après avoir consommé près de 100 mètres cubes d'eau), une très faible réaction par le nitrate d'argent.

Nous avons reconnu que la méthode d'élimination de l'hyposulfite de soude que nous venons d'indiquer pour les papiers au citrate donne également de bons résultats avec les papiers au gélatino-bromure.

B. — ÉLIMINATION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE RETENU PAR LES PLAQUES

Lorsqu'il s'agit des plaques, l'élimination de l'hyposulfite de soude présente un intérêt beaucoup moins considérable que lorsqu'il s'agit des papiers.

En effet, il faut surtout éviter la formation d'efflorescences cristallines après dessiccation de la plaque, car on a moins à craindre qu'avec les papiers l'altération de l'image.

Nous basant sur les observations que nous avons faites à propos du lavage des papiers, nous avons déterminé le minimum d'eau nécessaire pour obtenir au bout d'un temps relativement court, une élimination de l'hyposulfite des plaques suffisante pour la pratique.

Nous avons recherché, par des titrages avec la liqueur d'iode, dans quelles conditions se produit l'élimination de l'hyposulfite, lorsqu'on lave les plaques plusieurs fois dans de petites quantités d'eau (100 centimètres cubes d'eau pour une plaque 13×18 pendant 5 minutes pour chaque lavage).

Voici les résultats obtenus :

Lavages avec 100 centimètres cubes d'eau pendant 5 minutes chacun	Nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode $1/200$ normale pour 100 centimètres cubes d'eau de lavage	Quantité d'hyposulfite de soude cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau de lavage	Lavages avec 100 centimètres cubes d'eau pendant 5 minutes chacun	Nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode $1/200$ normale pour 100 centimètres cubes d'eau de lavage	Quantité d'hyposulfite de soude cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau de lavage
1 ^{er} lavage	268	0,332	5 ^{me} lavage	1,25	0,00155
2 ^{me} lavage	30	0,0372	6 ^{me} lavage	1,1	0,00136
3 ^{me} lavage	7	0,00868	7 ^{me} lavage	0,6	0,00074
4 ^{me} lavage	2	0,00248	8 ^{me} lavage	0,6	0,00074

Afin de voir si les plaques retiennent, comme les papiers, de l'hyposulfite de soude qui ne peut être éliminé que par pressage, nous avons, après le dernier lavage, détaché la gélatine des plaques et l'avons pressée dans un nouet de toile. Le liquide provenant de ce pressage traité par le nitrate d'argent n'a pas donné de réaction sensible. Ce résultat tendrait à prouver que, dans les papiers photographiques, c'est la pâte du papier ou son couchage qui retient l'hyposulfite de soude et non l'excipient de l'émulsion.

Comparaison des quantités d'hyposulfite non éliminées des plaques en employant divers modes de lavage.

Nous avons comparé les quantités d'hyposulfite de soude non éliminées des plaques en employant trois modes différents de lavage.

Dans le premier, on a placé une plaque 13×18 sur le dos d'une cuvette et on a fait couler directement l'eau sur la couche gélatinée. De cette façon la solution, d'hyposulfite s'élimine au fur et à mesure et la plaque ne se trouve pas en contact avec ce liquide.

Dans le deuxième mode de lavage, la plaque 13×18 a été placée dans la cuvette et traitée pendant le même temps avec la même quantité d'eau que précédemment. La plaque se trouve donc constamment en contact avec les eaux de lavage renfermant l'hyposulfite de soude éliminé.

Dans ces deux cas, les plaques n'ont été en contact avec l'eau que pendant 5 minutes et on a consommé pour ce lavage 37 litres d'eau environ.

Dans un cinquième mode de traitement, on a immergé la plaque 13×18 cinq fois successivement, pendant 5 minutes chaque fois dans 200 centimètres cubes d'eau.

On a donc consommé dans ce cas seulement 1 litre d'eau.

Après chacun de ces trois modes de lavage, les plaques ont été mises en contact pendant une demi heure avec 200 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes du liquide ont été prélevés et titrés par une solution d'iode au $1/200$.

Voici les résultats trouvés :

	Nombre de centimètres cubes de liquide d'iode au $1/200$ pour 200 c. cubes de liqueur	Quantité d'hyposulfite de soude cristallisé correspondant à l'iode
Lavage sur le dos d'une cuvette avec 37 litres d'eau (Durée 5 minutes) . .	2,2	0,00272
Lavage dans une cuvette avec 37 litres d'eau (Durée 5 minutes)	4,4	0,00544
Lavage par diffusion et lavages, avec 1 litre d'eau (Durée 25 minutes) . . .	0,4	0,0005

CONCLUSIONS.

Il résulte des essais précédents :

1° Que le lavage des plaques sous un courant d'eau consomme inutilement une quantité d'eau d'autant plus grande qu'on soustrait moins complètement la plaque au contact de l'eau ayant dissous l'hyposulfite de soude ;

2° Que le procédé qui paraît le plus efficace tout en consommant le moins d'eau consiste à immerger la plaque cinq fois successivement dans 200 centimètres cubes d'eau pure pour chaque plaque 13×18 .

Dans une prochaine étude, nous nous proposons de rechercher l'efficacité de l'emploi des divers oxydants préconisés ou non, jusqu'ici, pour détruire l'hyposulfite de soude, et de montrer les conditions que doivent réaliser ces composés pour pouvoir être utilisés pratiquement.

SUR L'EMPLOI DE DIVERS OXYDANTS POUR LA DESTRUCTION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE

Par MM. Lumière frères et A. Seyewetz.

Diverses substances ont été préconisées pour détruire l'hyposulfite de soude et abréger les lavages auxquels on doit soumettre les plaques et papiers photographiques dans le but d'éliminer le fixateur.

Jusqu'ici l'emploi de ces substances, de préférence aux autres oxydants, n'avait été justifié que par des expériences très sommaires et par conséquent peu concluantes. Afin de rechercher quelles sont les substances les plus propres à l'élimination rapide de l'hyposulfite de soude nous avons examiné l'action des divers oxydants sur ce corps. Avec chacun d'eux nous avons étudié :

1° *La rapidité de l'oxydation de l'hyposulfite de soude* en faisant varier la concentration de la solution oxydante. On a pris d'une part 10 centimètres cubes de solution d'oxydant à 1 % et d'autre part 2 centimètres cubes de solution à 5 % et on a mélangé chacune d'elles avec 10 centimètres cubes d'hyposulfite de soude décime normal. Dans les deux cas on a titré la quantité d'hyposulfite de soude oxydée au bout d'un même temps. On s'est servi pour cela d'une liqueur demi décime normale d'iode que l'on a ajoutée dans le mélange d'oxydant et d'hyposulfite additionné d'amidon jusqu'à coloration bleue persistante (1) ;

2° *L'influence de l'excès d'oxydant sur la rapidité d'oxydation pour un même degré de dilution.* — On a fait agir comparativement des volumes variables d'une même solution oxydante, sur 10 centimètres cubes d'hyposulfite de soude décime normal et on a titré comme précédemment la quantité d'hyposulfite oxydée, après le même temps ;

3° *L'influence dans certains cas de la réaction acide, neutre ou alcaline du milieu.* — On a comparé les résultats du titrage avec la liqueur d'iode en utilisant une solution neutre, acide ou alcaline ;

4° *L'action de l'oxydant sur l'image argentique.* — Les éliminateurs de l'hyposulfite de soude ne peuvent être utilisés pratiquement que s'ils sont sans action sur l'image argentique. Il est donc indispensable d'examiner quels sont les oxydants qui n'exercent pas cette action. Dans ce but, on a immergé pendant 5 minutes des images sur papier au citrate ainsi que des phototypes sur plaques au gélatino bromure dans les solutions à expérimenter. On a fait varier la dilution de ces solutions depuis 1 % jusqu'à $1^{10}/_{1000}$. On a considéré cette dernière dilution comme une limite au-delà de laquelle l'oxydation est trop lente pour permettre pratiquement l'élimination de l'hyposulfite de soude.

Les diverses substances que nous avons expérimentées sont les suivantes : *Eau iodée, eau bromée, acide iodique, iodates alcalins, hypochlorites, chlorates et perchlorates alcalins, persulfate d'ammoniaque, percarbonate de potasse, peroxyde de sodium, eau oxygénée, acide chromique, et bichromates alcalins, permanganate de potassium.*

Nous avons en outre recherché l'action des iodures et bromures alcalins (additionnés ou non de carbonates alcalins) préconisés également pour l'élimination de l'hyposulfite de soude, mais nous avons reconnu que cette action est nulle, comme on pouvait, du reste, le prévoir.

(1) NOTA. — Dans le cas où l'oxydant réagit lui-même sur la liqueur d'iode, on détermine par un essai préalable la quantité d'iode absorbée par un volume connu de la solution oxydante non additionnée d'hyposulfite de soude.

Si la solution est trop colorée ou bien qu'un précipité (comme dans l'emploi du permanganate de potassium) marque la coloration bleue que donne l'iode libre avec l'amidon, on pourra facilement se rendre compte de la fin du titrage en faisant des touches avec la liqueur sur du papier amidonné.

1° EAU IODÉE

L'emploi de l'eau iodée comme éliminateur de l'hyposulfite de soude a été préconisé depuis fort longtemps par divers auteurs. Son action oxydante est immédiate, et l'hyposulfite, tout en décolorant l'iode, se transforme, on le sait, en tétrathionate de soude.

L'iode oxydant instantanément l'hyposulfite de soude, quel que soit le degré de dilution de sa solution, serait un bon éliminateur s'il n'agissait pas sur l'image argentique ; mais il tend toujours à former de l'iodure d'argent. Nous avons constaté que, même très dilué (au $1/10000$), la solution exerce une action manifeste sur les images sur papier au citrate d'argent. Cet inconvénient doit faire rejeter l'emploi de l'eau iodée ; en outre, la formation du tétrathionate de soude permet d'avoir des doutes sur la stabilité du produit d'oxydation de l'hyposulfite.

2° EAU BROMÉE

L'eau bromée n'oxyde pas l'hyposulfite de soude aussi rapidement que l'eau iodée ; elle présente le même inconvénient par son action sur l'image argentique ; de plus, elle a une odeur désagréable, et le brome a une action irritante sur les voies respiratoires. Son emploi est donc sans intérêt.

3° ACIDE IODIQUE

L'acide iodique oxyde instantanément l'hyposulfite de soude : tous ses éléments concourent en effet à cette oxydation. Son oxygène transforme l'hyposulfite en sulfate avec libération d'iode, ce dernier corps transforme en tétrathionate l'hyposulfite qui n'est pas entré en réaction dans la première partie de l'oxydation, par défaut d'acide iodique.

Bien que douée d'un pouvoir oxydant considérable, cette substance ne peut être utilisée pour éliminer l'hyposulfite de soude, elle a les mêmes inconvénients que l'iode, puisque ce corps est libéré immédiatement dans la première phase de l'oxydation.

4° IODATES ALCAINS

On pourrait croire *a priori* que les iodates se comportent comme l'acide iodique ; mais nous avons reconnu qu'ils n'exercent aucune action oxydante sur l'hyposulfite de soude à la température ordinaire.

5° CHLORATES ET PERCHLORATES

Les chlorates et perchlorates ne possèdent pas, d'après nos essais, la propriété d'oxyder à froid l'hyposulfite de soude. Ils sont donc sans intérêt pour cette étude.

6° HYPOCHLORITES

Les hypochlorites alcalins exercent une action oxydante assez rapide sur l'hyposulfite de soude, ils agissent plus rapidement que les alcalino-terreux. Dans aucun cas l'action n'est immédiate : elle est d'autant plus rapide que la solution d'hypochlorite est plus concentrée. La rapidité d'oxydation décroît très rapidement lorsqu'on dilue la solution. Les hypochlorites attaquent très fortement l'image argentique, ainsi que la gélatine, et avec une solution très diluée, cette action est encore manifeste pour les papiers au citrate d'argent. Les hypochlorites ne peuvent donc pas être utilisés pour éliminer l'hyposulfite de soude.

7° PÉROXYDE DE SODIUM

Le peroxyde de sodium, même en solution concentrée, oxyde assez lentement l'hyposulfite de soude. Néanmoins, la rapidité de l'oxydation est proportionnelle à la concentration de la solution. En raison de sa causticité ce corps attaque la gélatine ; or, pour pouvoir détruire l'hyposulfite, il doit être utilisé à un degré de concentration tel qu'il exerce son action désorganissante sur la gélatine des papiers. Il ne peut donc être employé pratiquement pour éliminer l'hyposulfite de soude.

8° EAU OXYGÉNÉE

L'eau oxygénée, même en solution étendue, oxyde rapidement l'hyposulfite de soude. Cet oxydant n'attaque nullement l'image, et il n'exerce pas d'action destructive sur la gélatine comme le peroxyde de sodium. Il constitue donc un excellent éliminateur. Mais son emploi pratique présente divers inconvénients. La solution aqueuse commerciale d'eau oxygénée ne renferme en effet sous un grand volume qu'une petite quantité d'oxygène actif. De plus, cette solution manque de stabilité.

9° ACIDE CHROMIQUE ET BICHROMATE DE POTASSE

L'acide chromique et le bichromate de potassium additionnés d'acide sulfurique oxydent très rapidement l'hyposulfite de soude. Avec l'acide chromique, la réaction a lieu sans précipitation d'oxyde de chrome, il se forme peut-être du chromate et du sulfate basique de sesquioxyde d

chrome. Le sesquioxyde de chrome se précipite pourtant quand on fait bouillir la liqueur. Le chromate neutre de potassium ne paraît pas exercer d'action oxydante appréciable sur l'hyposulfite de soude. Quant aux bichromates, ils oxydent l'hyposulfite assez lentement.

L'acide chromique ou les bichromates additionnés d'acide sulfurique ne peuvent être utilisés comme éliminateurs de l'hyposulfite de soude, car en solution même très étendue, ils attaquent l'image argentique. En l'absence d'acide sulfurique les bichromates sont sans action sur l'image. Ils pourraient donc être utilisés comme éliminateurs de l'hyposulfite mais leur action oxydante n'est pas suffisamment rapide.

10° PERMANGANATE DE POTASSE

L'oxydation de l'hyposulfite de soude par le permanganate de potassium neutre se fait instantanément, avec précipitation d'oxyde de manganèse. En liqueur sulfurique, le permanganate transforme immédiatement l'acide hyposulfureux en un mélange d'acide sulfurique et d'acide dithionique. En liqueur alcaline, il produit également une oxydation très rapide.

Malgré ses propriétés oxydantes énergiques, le permanganate en solution neutre, acide ou alcaline, ne peut être pratiquement utilisé pour éliminer l'hyposulfite de soude, car sa solution, même très diluée, exerce toujours une action très manifeste sur l'image argentique.

11° PERCARBONATE DE POTASSE

L'action oxydante du percarbonate de potassium sur l'hyposulfite de soude est assez énergique. Elle se produit rapidement, mais l'oxygène du percarbonate n'agit sensiblement que pendant la durée de la dissolution, car ce corps instable se décompose avec dégagement d'oxygène dès qu'il est dissous dans l'eau. Le percarbonate de potassium peut donc constituer un bon éliminateur de l'hyposulfite de soude, mais son utilisation présente quelques inconvénients pratiques. En effet, il faut le dissoudre pendant qu'on l'emploie, autrement il devient très rapidement inactif, puisqu'il perd son oxygène. On ne peut donc pas préparer ses solutions à l'avance. Le produit solide lui-même ne se conserve que s'il est rigoureusement à l'abri de l'humidité. De plus, il est d'un prix assez élevé.

12° PERSULFATE D'AMMONIAQUE

La solution de persulfate d'ammoniaque oxyde assez rapidement l'hyposulfite de soude. La rapidité de l'oxydation croît notablement avec la quantité de persulfate employée, mais elle varie peu avec le degré de concentration de la solution. Le persulfate d'ammoniaque commercial attaque l'image argentique. On devrait donc, *a priori*, éviter de l'employer comme éliminateur de l'hyposulfite de soude. Nous avons constaté que cette propriété ne se manifeste qu'en présence d'une petite quantité d'acide libre. Si l'on neutralise rigoureusement par un alcali la solution de persulfate d'ammoniaque, celle-ci n'attaque plus l'image. On peut seulement constater, après un contact prolongé avec la solution de persulfate, un léger renforcement de l'image : il est dû à la formation d'oxyde d'argent plus opaque que l'argent qui constitue l'image primitive. On peut, du reste, à ce moment affaiblir l'image, non seulement en acidulant la liqueur, mais aussi en l'additionnant d'ammoniaque, qui dissout l'oxyde d'argent. Ce dernier se reforme sous l'action du persulfate, et se dissout à nouveau dans l'ammoniaque ; on affaiblit ainsi l'image comme avec un affaiblisseur ordinaire.

Comme le produit commercial renferme toujours de l'acide libre, nous avons cherché à en neutraliser l'action par l'introduction de substances à réaction alcaline et en quantités variables suivant la proportion d'acide libre. Parmi ces substances, citons :

Les carbonates et bicarbonates alcalins, phosphates alcalins bi et tribasiques, le borax, le tungstate de soude, les citrates alcalins bi et tribasiques.

Il est à remarquer que plusieurs de ces corps, quand on les mélange au persulfate, dégagent de l'ammoniaque, qui nuit à la conservation du persulfate. Les mélanges, convenablement choisis, peuvent donc constituer de très bons éliminateurs de l'hyposulfite de soude.

CONCLUSIONS

Il résulte donc des essais précédents que les oxydants qui peuvent être utilisés le plus efficacement comme éliminateurs de l'hyposulfite de soude sont :

L'eau oxygénée, le percarbonate de potasse, et le persulfate d'ammoniaque commercial exactement neutralisé ou mélangé à diverses substances à réaction alcaline.

L'emploi des deux premières substances présentent, comme nous l'avons vu, divers inconvénients d'ordre pratique. On peut donc considérer que le persulfate d'ammoniaque convenablement utilisé constitue un éliminateur d'hyposulfite de soude d'un emploi très pratique ⁽¹⁾. Aussi

(1) C'est l'un de ces mélanges auquel nous avons donné le nom de « Thioxydant Lumière » et que nous avons mis récemment dans le commerce.

avons-nous déterminé dans quelles proportions l'on peut avec ces substances réduire la durée du lavage des plaques et des papiers photographiques, pour obtenir une élimination suffisante de l'hyposulfite de soude.

ELIMINATION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE DES PAPIERS

Lavage des papiers. — Au sortir du fixateur on lave les papiers pendant 2 minutes environ à l'eau courante en les tenant constamment en mouvement. On retire les épreuves de l'eau, on les met en tas dans une cuvette, puis on les presse fortement avec la main pour exprimer le liquide retenu par le papier. On place ensuite les épreuves pendant 5 minutes dans la solution d'oxydant à 1 % en employant 50 centimètres cubes de liquide pour une épreuve 9×12 . On retire enfin les épreuves du bain oxydant, puis on les lave 2 minutes à l'eau courante. Dans ces conditions le liquide d'égouttage recueilli lorsqu'on retire les épreuves de l'eau ne donne plus sensiblement la réaction de l'hyposulfite de soude (action sur le nitrate d'argent) et nous avons constaté que cette réaction est d'une sensibilité telle qu'elle permet de déceler la présence de 1 centimètre cube d'hyposulfite dissous dans un 1 mètre cube d'eau. L'élimination de l'hyposulfite est suffisante.

Lavage des plaques. — Le traitement des plaques est encore plus simple que celui des papiers. En sortant les plaques du fixateur on les lave 2 minutes à l'eau courante, puis on les place dans une cuvette renfermant 100 centimètres cubes de solution oxydante à 10 grammes par litre où on les laisse 5 minutes environ.

On lave finalement les clichés encore 2 minutes à l'eau courante puis on les fait sécher.

MODIFICATION AU DOSAGE RAPIDE DU MANGANÈSE DANS L'ACIER

Par M. Charles Ramorino.

Les méthodes rapides actuellement employées dans les aciéries pour le dosage du manganèse dans l'acier, sont presque toutes volumétriques et modifiées d'après la méthode classique de Volhard qui donne des résultats très précis et satisfaisants.

Mais les diverses manipulations qui ont lieu spécialement en vue d'éliminer la matière carbonieuse réductrice et d'oxyder fortement le manganèse sont, en général, très longues, et il n'y a moyen de terminer dans une journée qu'un nombre limité d'analyses, car chacune d'elles comporte bien du temps. La modification que je propose est la suivante, que nous appliquons dans notre laboratoire et qui concorde parfaitement dans les résultats avec les autres méthodes d'usage général.

2 grammes de l'échantillon d'acier obtenu avec une machine à percer, sont attaqués par 30 centimètres cubes d'acide nitrique, densité 1,20. L'attaque a lieu subitement à froid : on laisse dissoudre le métal jusqu'à ce que l'on voie surnager les flocons de charbon mélangé de fer. On parfait la solution à chaud sur une lampe à gaz de Bunsen, et on fait bouillir pendant quelques minutes, jusqu'à ce que la vapeur de l'hypoazotide soit complètement expulsée. On verse alors avec précaution 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique bromé, obtenu en mélangeant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, densité 1,19, et 10 centimètres cubes d'eau fortement bromée. On porte à l'ébullition en recouvrant le becherglas avec un entonnoir et on fait bouillir pour 10 minutes jusqu'à expulsion complète des vapeurs de brome. On dilue alors la liqueur à 200 centimètres cubes à peu près avec de l'eau distillée froide. On verse la liqueur dans un ballon d'un litre de capacité et on adjoint 200 centimètres cubes d'eau distillée bouillante et 25 grammes d'oxyde de zinc pur précipité. On laisse déposer et on verse le permanganate titré de la burette graduée jusqu'à coloration rose persistante.

En 15 ou 20 minutes on peut faire plusieurs dosages.

Il faut faire attention à la pureté de l'oxyde de zinc employé ; la correction ordinaire par 25 grammes d'oxyde peut varier avec un camaléon-litre, 1 centimètre cube = 0,00119 Mn. d'un demi à 1 centimètre cube.

DU POIDS MOLÉCULAIRE MOYEN DES ACIDES GRAS FIXES DES MATIÈRES GRASSES

Par MM. Tortelli et A. Pergami.

Quand on saponifie une huile ou une graisse par un alcali, et que la solution aqueuse du produit est décomposée avec un acide minéral (l'acide chlorhydrique de préférence), on arrive à libérer les acides gras dont l'huile ou graisse se compose. Ces acides rassemblés, puis lavés et déshydratés convenablement, constituent ce que l'on appelle « les acides gras fixes » de la matière grasse employée ⁽¹⁾. Et ce sont spécialement les recherches et les déterminations que l'on fait sur ces « acides gras fixes » qui contribuent davantage à la connaissance de la nature et de la pureté de la graisse expérimentée.

Parmi ces déterminations la première c'est celle du « poids moléculaire moyen » que l'on peut facilement effectuer en se basant sur l'indice de saponification du mélange même des acides gras fixes.

Et précisément si nous indiquons par K l'indice de saponification des acides gras fixes d'une huile, et par m leur poids moléculaire moyen : vu que 1 centimètre cube de potasse normale contient 56,1 mgr. de KOH, nous aurons :

$$1000 : K = m : 56,1$$

soit :

$$m = \frac{1000 \times 56,1}{K}$$

Pour employer ce procédé comme cela est enseigné dans tous les traités ⁽²⁾ et pratiqué par tous l'on dissout les acides gras fixes dans de l'alcool, puis l'on titre, en se servant de la phénolphthaléine comme indicateur, avec de la potasse N/10 jusqu'à parfaite neutralisation.

En réalité, ainsi opérant ce n'est pas sur l'indice de saponification ou indice de Köttestorfer, que sont déterminés les poids moléculaires des acides fixes tirés des graisses ; mais bien sur l'indice d'acidité ou indice de neutralisation. On agit ainsi parce que, bien que personne n'en ait donné la preuve expérimentale, on retient comme démontré que, comme c'est le cas pour divers acides particuliers, l'indice d'acidité est égal à l'indice de saponification encore pour les divers mélanges d'acides gras fixes que l'on retire des graisses : de sorte qu'on emploie indifféremment à propos des acides gras les deux expressions, *indice d'acidité* et *indice de saponification* ; « précisément », dit Lewkowitsch ⁽³⁾, « parce que l'indice de saponification des acides gras est identique à leur indice d'acidité ».

Cependant il arrive que les poids moléculaires moyens déterminés de la manière ci-dessus indiquée, pour les mélanges d'acides gras fixes retirés des huiles et des graisses, sont loin de pouvoir être acceptés comme exacts : nous pourrions même dire que la plus grande partie de ceux qui sont indiqués dans la littérature scientifique sont absolument et notablement erronés ; parce qu'ils sont tous évidemment en désaccord avec nos connaissances sur la nature des acides fixes qui composent les matières grasses.

Ainsi, par exemple, pour les acides gras fixes de l'huile de coton, on trouve indiqué dans le traité de Benedikt ⁽⁴⁾ le poids moléculaire moyen de 289, trouvé par Williams : mais, comme les acides gras fixes contenus dans l'huile de coton sont les acides palmitique, oléique, linolique, dont les poids moléculaires sont respectivement, 256-282-280, il est évident que le poids moléculaire moyen, supérieur au poids moléculaire des composants, doit être erroné. On doit dire de même, et avec plus de raison encore, pour les acides gras fixes de l'huile de lin, pour lesquels Benedikt donne le poids moléculaire moyen de 307,2, trouvé par Allen ; tandis qu'il est notoire que ce mélange d'acides est formé principalement des acides linoléiques, dont le poids moléculaire est 280, et, pour le reste, des acides linolique (280) et oléique (282) et de très peu d'acide palmitique (256).

On peut dire de même que, sauf de très rares exceptions et bien que dans une mesure plus ou moins élevée, on vérifie la même chose pour tous les poids moléculaires moyens donnés jusqu'à présent comme établis pour les acides gras fixes extraits des diverses huiles et graisses. En conséquence, nous avons voulu rechercher la cause de cette erreur à peu près générale ; erreur ainsi

(1) Proprement les acides gras fixes, ou insolubles, ainsi obtenus sont mélangés aux substances non saponifiables contenues dans la graisse saponifiée : mais comme ces substances non saponifiables se trouvent généralement dans la graisse en quantités minimes et à peu près toujours les mêmes, il est entendu, dans notre cas, de n'en pas tenir compte. Cependant si dans quelque cas les non saponifiables se trouvaient en notable quantité, on devrait avant tout les éliminer, en extrayant la solution aqueuse du savon par l'éther. — (2) Voir, par ex. BENEDIKT. — *Analyse der Fette u. Wacharten*, 3^e éd. (1897).

(3) LEWKOWITSCH. — *Chemical analysis of Oils, Fats a. Waxes*, 2^e éd. 1898, p. 154.

(4) BENEDIKT. — *Op. cit.*, p. 483.

évidente par elle-même et cependant négligée ; bien qu'elle soit cause qu'on n'ait pu retirer jusqu'à présent aucune utilité pratique des poids moléculaires moyens des mélanges des acides gras fixes.

Or, nous nous sommes persuadés avec de nombreuses preuves que cette erreur naît du fait que dans les mélanges des acides gras fixes fournis des diverses matières grasses, on retrouve toujours, ou à peu près, une certaine quantité d'anhydrides internes, ou lactones, qui précisément rendent erronée la méthode employée jusqu'ici pour déterminer les poids moléculaires moyens. Ces lactones, en effet, se dérobent à l'action neutralisante de l'alcali par lequel sont titrés ou neutralisés les acides gras : de sorte que, pour un poids donné de mélange de ces acides gras avec ces lactones, on arrive à un indice d'acidité ou de neutralisation, qui, introduit dans l'équation déjà citée comme valeur de K, conduit à un poids moléculaire moyen dans tous les cas plus élevé que le vrai.

Une fois trouvée ainsi la raison générale pour laquelle les poids moléculaires moyens des mélanges d'acides gras sont erronés, bien facile et évidente se présente la manière pour y remédier et parvenir à ces poids corrigés. Il suffit, pour cela, de déterminer les poids moléculaires moyens, non plus de la manière employée jusqu'ici, mais les déterminer de manière à titrer aussi les lactones par l'alcali, c'est-à-dire en hydratant ces lactones et en reproduisant avec eux les acides gras desquels ils sont dérivés par élimination de l'eau. Ce qui peut être obtenu simplement et constamment en saponifiant le mélange des acides gras fixes par un excès d'alcali, en solution alcoolique et à chaud, pour titrer ensuite l'excès d'alcali employé ; c'est-à-dire déterminer sur le mélange des acides gras l'indice K tout comme on détermine l'indice de saponification (ou indice de Köttestorfer) des graisses ordinaires.

Dans le tableau suivant nous donnons les indices de saponification par nous déterminés, de la manière sus-indiquée, pour plusieurs acides gras particuliers et pour les mélanges d'acides gras fixes de beaucoup d'huiles et graisses, et les poids moléculaires moyens respectifs calculés d'après l'indice vrai de saponification, les comparant aux poids moléculaires moyens qu'on obtiendrait de l'indice d'acidité, ou de neutralisation, c'est-à-dire par la méthode employée généralement jusqu'à présent.

Qualité de l'huile ou graisse	Indice de l'huile ou graisse		Indice des acides gras fixes		Poids moléculaire moyen des acides gras fixes		Différence entre V et VI
	Indice d'acidité I	Indice de saponifi- cation II	Indice d'acidité III	Indice de saponifi- cation IV	Indice d'acidité V	Indice de saponifi- cation VI	
<i>Huile d'amandes douces :</i>							
1) Vieille de 2 1/2 années	1,50	193,6	196,0	202,2	286,5	277,5	8,7
2) " " " (en préparant les acides gras avec la saponification à froid)	—	—	148,3	202,6	378,3	276,9	101,4
3) Tout récemment extraite (par pression à froid)	0,70	193,6	195,8	203,0	286,5	278,3	8,2
4) Tout récemment extraite (en prépa- rant les acides gras avec la saponifica- tion à froid)	—	—	177,4	202,1	316,2	277,5	38,7
<i>Huile de coton (Winter Union) :</i>							
1) Vieille de 2 1/2 années	0,19	195,2	194,3	204,5	288,7	274,3	14,4
2) Tout récemment extraite par pression à froid (brut)	3,80	198,3	200,9	203,1	279,2	276,2	3,0
<i>Huile d'arachide :</i>							
1) Vieille de 2 1/2 années	1,29	191,0	195,5	200,0	286,9	280,5	6,4
2) Tout récemment extraite par pression à froid	0,90	188,9	195,2	200,2	287,3	280,2	7,1
<i>Huile d'abricot (noyau) :</i>							
1) Vieille de 2 ans (acides gras examinés aussitôt après leur préparation)	3,15	186,6	196,8	200,0	285,0	280,5	4,5
2) Vieille de 6 ans (acides gras restés pendant 1 mois à la lumière)	—	—	182,9	194,1	306,0	288,9	17,1
3) Tout récemment extraite par pression à froid	1,80	191,8	199,5	200,2	281,2	280,1	1,1
4) Tout récemment extraite : les acides gras de (3) restés pendant 1 mois dans l'obscurité	—	—	196,0	199,1	286,2	281,7	4,5

Qualité de l'huile ou graisse	Ind. ce de l'huile ou graisse		Indice des acides gras fixes		Poids moléculaire moyen des acides gras fixes		Différence entre V et VI
	Indice d'acidité I	Indice de saponification II	Indice d'acidité III	Indice de saponification IV	Indice d'acidité V	Indice de saponification V	
5) Tout récemment extraite : les mêmes acides (3) restés pendant 2 mois dans l'obscurité.	—	—	197,4	198,2	284,2	283,0	1,2
6) Tout récemment extraite : les mêmes acides (3) restés pendant 5 mois à la lumière, dans un tube fermé	—	—	187,0	200,0	300,0	280,5	19,5
<i>Huile de colza :</i>							
1) Vieille de 5 années	2,8	177,8	176,1	181,4	318,8	309,1	9,7
2) Vieille de 2 années	3,7	172,2	178,3	182,5	314,6	307,4	7,2
3) Tout récemment extraite par pression à froid	0,55	174,9	176,6	181,2	317,7	309,6	8,1
<i>Huile de ravison :</i>							
1) Vieille de 2 années	1,37	173,3	178,8	182,1	313,7	308,0	5,7
2) Tout récemment extraite par pression à froid	0,41	177,1	176,8	183,2	317,3	306,2	11,1
<i>Huile de ricin :</i>							
1) Vieille de 2 1/2 années	3,29	—	183,1	189,0	306,4	296,7	9,7
2) Tout récemment extraite à l'éther	1,9	181,3	187,0	191,1	300,0	294,3	5,7
<i>Huile de cerise (noyau) :</i>							
1) Vieille de 2 1/2 ans (acides gras restés pendant 4 mois à la lumière en tube fermé	1,67	186,4	191,3	313,7	293,2	262,5	31,7
<i>Huile de noix :</i>							
1) Tout récemment extraite par pression à froid	1,1	188,8	200,2	202,8	279,7	276,3	3,4
2) Tout récemment extraite : les mêmes acides restés pendant 1 mois dans l'obscurité	—	—	200,5	200,8	279,8	279,3	0,5
3) Tout récemment extraite : les mêmes acides restés pendant 2 mois dans l'obscurité	—	—	196,0	208,5	286,2	269,6	17,2
<i>Huile de soleil :</i>							
1) Vieille de 2 1/2 années	6,36	189,6	191,5	199,6	287,6	281,0	7,6
2) Tout récemment extraite par pression à froid	1,58	191,9	193,4	201,5	290,0	278,4	11,6
<i>Huile de noisette :</i>							
1) Tout récemment extraite par pression à froid	0,18	190,9	197,6	199,7	283,8	280,9	2,9
<i>Huile de lin :</i>							
1) Vieille de 3 années	2,70	192,6	191,5	205,4	292,8	273,2	19,6
2) Tout récemment extraite par pression à froid	0,30	189,8	194,6	201,8	288,2	277,9	10,3
<i>Huile d'olive :</i>							
1) Vieille de 3 années, incolore	16,80	—	194,5	200,9	288,4	279,1	9,3
<i>Graisse de bœuf (suif) :</i>							
1) Vieille de 2 années	4,3	199,6	205,4	207,1	273,1	270,8	2,3
2) Tout récemment extraite par pression à chaud	1,4	200,0	205,7	209,9	272,7	267,2	5,5
<i>Graisse de porc (saindoux) :</i>							
1) Vieille de 2 années	0,2	196,8	203,4	203,1	275,8	276,2	0,4
2) Tout récemment extraite par pression à chaud	5,9	196,8	205,0	204,8	273,4	273,9	0,5

Qualité de l'huile ou graisse	Indice de l'huile ou graisse		Indice des acides gras fixes		Poids moléculaire moyen des acides gras fixes		Différence entre V et VI
	Indice d'acidité I	Indice de saponifi- cation II	Indice d'acidité III	Indice de saponifi- cation IV	Indice d'acidité V	Indice de saponifi- cation VI	
<i>Graisse de stillingia (suif végétal) :</i>							
1) Vieille de 3 années	29,8	204,6	213,8	214,0	262,3	262,1	0,1
2) " " : acides restés pen- dant 9 mois à la lumière	—	—	204,2	215,7	274,7	260,0	14,7
	Point de fusion	Indice d'Iode					
	Degrés						
<i>Acide palmitique</i> purifié par plusieurs cristallisations et resté pendant 10 mois à la lumière	61,2-61,5	0,30	202,7	218,7	276,5	256,4	20,1
<i>Acide stéarique</i> purifié par plusieurs cris- tallisations	70,5-71,2	0,17	198,7	198,9	282,3	282,0	0,3
<i>Acide arachique</i> avec <i>acide lignocérinique</i> obtenu de l'huile d'arachide et plusieurs fois recristallisé	76,4	0,14	163,9	170,1	342,3	329,8	12,5
<i>Acide érucique (kalbaum) :</i>							
1) Examiné de suite après fusion	33,6	68,0	166,5	—	337	—	—
2) Le même acide resté, après fusion, pen- dant 7 mois à la lumière	—	—	166,9	172	335,9	326,0	9,9
<i>Acide oléique :</i>							
1) Vieux : extrait par nous du gras de bœuf (acides gras liquides) et examiné après 2 années de sa préparation	—	—	191,0	202,8	293,8	276,6	17,2
2) Tout récemment préparé (des acides gras liquides de l'huile d'olive, par le procédé de Gottlieb)	—	89,12	199,5	201,4	281,2	278,5	2,7
3) <i>Acide oléique pur Merck</i> , vieux de plusieurs années	—	—	181,6	189,3	308,2	296,5	11,7
a) La saponification se faisait en chauffant 3 heures au bain-marie	—	—	—	191,5	—	292,0	—
b) La saponification se faisait avec un plus grand excès de potasse	—	—	—	188,5	—	297	—
c) La saponification se faisait sous la pression de 60 mm.	—	—	—	187,4	—	300	—

Des chiffres du tableau précédent il ressort les faits suivants : Les poids moléculaires déduits des indices d'acidité sont toujours plus ou moins erronés : au contraire, les poids moléculaires déduits des vrais indices de saponification correspondent parfaitement à nos connaissances, qui sont plus sûres, sur la composition soit des acides gras particuliers, soit des mélanges d'acides gras extraits des diverses huiles ou graisses. Les acides gras fixes que fournissent les huiles, et encore diverses graisses concrètes, contiennent toutes des anhydrides internes ou lactones, bien qu'en proportions très variables. Dans les huiles très fraîches la proportion des lactones est ordinairement faible, bien qu'ils ne manquent jamais complètement : ils croissent ensuite au fur et à mesure du vieillissement de l'huile, jusqu'à une certaine limite. Le phénomène de la formation des lactones dans les huiles est donc un phénomène général et continué, bien qu'il semble procéder dans des limites de quantité et de temps différentes ; et cela en raison de la nature propre des huiles, ou des conditions particulières où celles-ci se trouvent placées.

Du tableau ci-dessus reporté, il apparaît clairement que si tous les acides ne participent pas à cette transformation, celle-ci n'est cependant pas spéciale à l'acide oléique, comme on le croit généralement.

Les acides gras liquides sont ceux qui y prennent la part la plus active et la plus importante, comme le prouve le fait que les huiles contiennent en général une plus grande quantité de lactones que les graisses concrètes.

Parmi les acides gras liquides il ne semble pas non plus douteux que l'acide oléique soit celui qui contribue le plus à la transformation lactonique : puis viennent les acides linoliques et linoléiques, qui y contribuent notablement, comme on le voit par l'huile de lin. Il semble de plus

que les autres acides gras aussi subissent presque tous, en quelque sorte, une semblable transformation. D'après nos expériences il n'y aurait qu'une seule exception, constatée jusqu'ici, l'acide stéarique : tandis que tous les autres, et particulièrement parmi eux l'acide palmitique, l'acide arachique ⁽¹⁾, l'acide érucique et les acides ricinoléiques, ressentent cette transformation, comme il ressort des différences assez sensibles et constantes existant entre leurs poids moléculaires moyens établis d'après les indices respectifs d'acidité et de saponification. On ne peut donc pas parler d'une seule lactone à propos des matières grasses, c'est-à-dire de stéarolactone ou anhydride interne de l'acide oléique, mais bien des anhydrides d'un grand nombre d'acides gras saturés ou non.

Il est vraisemblable que ces anhydrides de divers acides gras ont aussi des propriétés différentes. En tous cas il nous semble qu'il y en a de nature à passer et d'autres, au contraire, parmi les acides gras liquides qui se séparent par le procédé des sels de plomb-éther, — dont dernièrement l'un de nous ⁽²⁾, avec le Dr Ruggeri, donnait la forme la plus pratique et la plus précise, — qui ne passent pas comme on peut le voir d'après les résultats recueillis dans le tableau suivant :

POIDS MOLÉCULAIRES MOYENS DES ACIDES GRAS FIXES ET DES ACIDES GRAS LIQUIDES

Qualité de l'huile	Acides gras fixes Poids moléculaire moyen calculé			Acides gras liquides Poids moléculaire moyen calculé		
	d'après l'indice d'acidité	d'après l'indice de saponifica- tion	Différence	d'après l'indice d'acide	d'après l'indice de saponifica- tion	Différence
Huile d'abricots vieille.	385,0	280,5	17,1	282,1	279,5	2,6
» de noix fraîche	279,7	276,3	3,4	279,9	280,3	— 0,4
» de colza vieille	314,6	307,4	7,2	305,0	298,5	6,5
» de lin fraîche	288,2	277,9	10,3	280,6	280,4	0,2
» de noisette fraîche	283,8	280,9	2,9	278,7	278,6	— 0,1
» de ricin fraîche	300,0	294,3	5,7	300,4	294,6	5,8
» de ricin vieille	306,4	296,7	9,7	300,0	294,6	5,4
» de ricin (acides gras liquides vieux).	—	—	—	305,7	301,9	4,8
» de coton vieille	288,7	274,3	14,4	281,6	277,8	3,8
» de coton fraîche	279,2	276,2	3,0	280,9	280,1	0,8
Saindoux frais	273,4	273,9	— 0,5	278,5	278,1	0,4

De ces chiffres on peut conclure que les lactones provenant de l'acide oléique et des acides linoléique ne passent pas sensiblement parmi les acides gras liquides, tandis que les acides ricinoléiques et érucique y passent entièrement.

Du tableau premier il résulte aussi que ces anhydrides internes non seulement ne préexistent pas dans l'huile, ou la graisse, leur formation étant absolument exclue pendant la préparation des acides gras fixes, du fait qu'en général on ne retrouve qu'une quantité minime de lactones dans les acides gras extraits par un traitement identique d'huiles fraîches, mais résulte qu'au contraire, ils préexistent généralement dans les huiles ou graisses, non à l'état, mais comme glycérides. On est amené à cette conclusion par l'autre fait, que la proportion des lactones ne croît pas en raison de l'accroissement dans les huiles de la proportion des acides gras libres, comme cela devrait être.

Mais on obtient une preuve directe de la préexistence des lactones à l'état d'éthers en expérimentant comparativement les huiles prises telles quelles et les huiles rendues neutres, c'est-à-dire privées des acides gras libres et aussi des anhydrides libres qu'elles contenaient, au moyen de lavages répétés d'alcool absolu : de cette manière, on retrouvait justement que dans les huiles rendues neutres, la proportion des lactones déduite par la différence des indices de saponification et d'acidité se maintient à peu près la même que dans les huiles primitives ⁽³⁾.

(1) A proprement parler, parmi ces anhydrides, celles des acides gras saturés, palmitique, etc., ne devraient pas être appelées en tout cas internes ou lactones : mais, puisqu'ils participent aussi au fait, essentiel pour nous, d'échapper au titrage dans la détermination de l'indice d'acidité ; et aussi parce qu'il faut considérer que ces anhydrides, comme nous l'indiquerons plus loin, se trouvent dans les huiles et graisses, non à l'état libre, mais sous forme de glycérides, et par conséquent provenant d'une seule molécule de glycéride, nous les comprendrons ici sous la qualification de lactones.

(2) TORTELLI ET RUGGERI. — Sur la détermination de l'indice d'iode absolu : *Mon. scient.*, 1901, p. 105.

(3) Du fait, relevé par un de nous, que même après avoir été rendues neutres par des lavages répétés d'alcool absolu, les huiles non fraîches manifestent toujours une solubilité dans l'alcool notablement supérieure à celle que manifestent les huiles fraîches, il apparaît qu'une partie des éthers glycérides des huiles vieilles doit avoir une constitution diverse de celle des glycérides ordinaires trouvés dans les huiles fraîches (voir l'ouvrage : *Tortelli m. metodi generali di analisi dei grassi cere. Genova, Beuf.*, 1901).

Huile	Indice d'acidité (I)	Indice de saponification (II)	Poids moléculaire moyen déduit	
			de (I)	de (II)
Huile d'abricots de { telle qu'elle . . .	195,3	200,1	287,2	280,5
2 1/2 années } neutre . . .	193,9	200,3	289,4	280,2
Huile d'amandes { telle qu'elle . . .	190,7	200,6	294,1	279,6
douces vieille } neutre . . .	192,7	201,3	291,4	278,7

Nous avons l'intention d'approfondir l'étude des anhydrides ou lactones des matières grasses, ainsi mis en évidence. En attendant, d'après les recherches résumées dans le présent mémoire, il nous est donné de conclure :

1° Les poids moléculaires moyens des acides gras fixes indiqués dans la littérature pour les diverses huiles et graisses sont, en général, erronés, parce que déduits de l'indice d'acidité des acides même, sans tenir compte des anhydrides internes ou lactones que les huiles ou graisses contiennent toujours dans une certaine proportion, qui varie selon la nature et l'âge des produits.

Les poids moléculaires moyens exacts des acides gras fixes s'obtiennent seulement de l'indice de saponification déterminé pour ces acides comme ils le sont pour les graisses, c'est-à-dire en saponifiant et neutralisant par un excès de potasse à chaud et évaluant ensuite cet excès par un acide minéral titré.

2° Le poids moléculaire moyen des acides gras fixes déduits de leurs indices d'acidité et de saponification, ou encore plus simplement la comparaison de ces deux indices peut donner un bon indice sur l'état de conservation et sur la fraîcheur de l'huile ou de la graisse dont proviennent ces acides ; vu que les lactones ou anhydrides internes, qui sont précisément la cause de cette différence entre les deux indices, se retrouvent dans les matières grasses en général dans une proportion d'autant plus forte que ces matières sont plus vieilles et avariées.

Ces deux indices acquièrent par là même une signification particulière, pouvant non seulement faciliter la reconnaissance de la pureté d'une huile ou d'une graisse, mais aussi faire reconnaître leur état de conservation et, par conséquent, leur valeur effective.

A propos des divers acides gras expérimentés (p. 6) nous devons relever certains faits. Les acides stéarique et palmitique, comme aussi l'acide arachique, ou plutôt le mélange d'acides arachique et linoléique, avaient été préparés par nous d'une pureté absolue, comme le prouvent les constantes obtenues.

L'acide érucique de Kalbaum nous avait été donné comme très pur, mais il ne l'était pas. Son point de fusion (déterminé comme pour les autres acides, par la méthode du tube de Crossley et Le Sueur) se rapproche beaucoup du point théorique (33-34°) ; mais l'indice d'iode en est sensiblement moindre (75-15 théorie) et fait présumer la présence d'un acide saturé, de l'acide palmitique, et précisément de 10 à 12 % de cet acide. En effet, en calculant le poids moléculaire dudit acide d'après l'indice de saponification trouvé on obtient 326 (au lieu de 338 théorique), ce chiffre correspond précisément au poids moléculaire théorique d'un acide érucique contenant de 10 à 12 % d'acide palmitique.

Et dans ce cas le poids moléculaire déduit d'après l'indice de saponification relève, en parfait accord avec l'indice d'iode, une très forte contamination, qui échappait justement tant à l'indice d'acidité qu'au point de fusion.

L'acide oléique donne lieu à diverses observations. L'acide oléique vieux, dit très pur de Merck, ne l'est pas : il contient, outre une forte proportion de lactones, une quantité notable de substances non saponifiables. En effet, la saponification que nous avons essayée de plusieurs manières n'a jamais pu être complète, et le poids moléculaire déduit aussi de l'indice de saponification résultant, *presença di quelle*, a toujours été sensiblement supérieur au théorique.

Fahrion appelait déjà l'attention (*Chem. zeit.*, 1897, 770) sur l'existence de substances non saponifiables dans l'acide oléique pur de Merck vieilli, et en trouva environ 5,60 %. Ditz aussi (*Chem. Zeit.*, 1900, 462) trouvait dans divers acides oléiques purs du commerce environ 6,24 % de ces substances non saponifiables, et pense qu'elles sont un produit de la transformation de l'acide oléique en vieillissant. Selon nous il paraîtrait que ces substances non saponifiables doivent, pour la majeure partie, sinon pour la totalité, être considérées comme impuretés provenant du procédé et du matériel de préparation. En effet, notre dire est soutenu par ce fait, que Ditz en avait trouvé davantage (8,74 %) dans un échantillon d'acide oléique de la même fabrique, tout fraîchement préparé. Mais la preuve meilleure en est donnée par ce fait que l'acide oléique, préparé par nous avec de la graisse de bœuf d'après notre méthode des acides gras liquides, examiné même après deux ans de contact avec la lumière, ne contenait pas de quantités sensibles de substances non saponifiables. Enfin l'acide oléique frais préparé par nous, d'après le procédé de Gottlieb (préparation de l'oléate de baryum, cristallisation par l'alcool bouillant et précipité par l'acide tartrique) des acides gras liquides de l'huile d'olive, paraît être chimiquement pur : il n'a ni substances insaponifiables, ni lactones, et son indice d'acidité, comme son indice d'iode, sont presque les indices théoriques.

REVUE DES PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'ÉTUDE CHIMIQUE
DE LA COLOPHANE

Par M. M. Vèzes.

(Suite et fin) ⁽¹⁾

VII

Tandis que Vesterberg et Mach apportent, chacun de son côté, une importante contribution à l'étude chimique de la colophane, par l'examen détaillé des acides contenus dans ses deux principales variétés, d'autres chercheurs, étudiant la même matière à un point de vue tout autre et par des méthodes entièrement différentes, se trouvent amenés à formuler, sur sa constitution ou sur celle des corps entrant dans sa composition, d'intéressantes hypothèses.

C'est l'emploi des matières résineuses dans l'industrie des laques et vernis, ainsi que dans l'industrie des préparations pharmaceutiques, qui a fourni le point de départ de cette nouvelle série de recherches. Ces industries avaient besoin de méthodes d'analyse permettant de contrôler par un essai préalable la pureté de leurs matières premières, et aussi de reconnaître et de doser ces matières dans leurs produits fabriqués. Ces matières étant des mélanges souvent très complexes, on ne pouvait songer à employer ici l'analyse élémentaire; l'analyse immédiate, la séparation des principes définis qui s'y trouvent contenus, ne fournissait pas non plus de méthodes d'essai qui fussent réellement pratiques. Il était nécessaire, dès lors, de s'adresser aux « constantes physiques » (poids spécifique, point de fusion, solubilité etc.) capables de caractériser ces matières brutes, et, mieux encore, à des « constantes chimiques » analogues, immédiatement mesurables sur ces matières par une expérience rapide et directe. Pour le choix de ces « constantes chimiques », il était tout indiqué de se laisser guider par l'analogie relative des matières résineuses avec les corps gras, et d'appliquer aux premières les méthodes d'essai employées déjà avec succès dans l'industrie des savons et des huiles. C'est ce que firent, presque en même temps, Kremel (*Pharmaceutische Post*, année 1886, p. 445; 3 juillet 1886) et von Schmidt et Erban (*Monatshefte f. Chem.*, t. VII, p. 655; 4 nov. 1886).

Reprenant, sous une forme infiniment plus moderne, la vieille expérience de Braconnot qui a été décrite tout au début de ce travail, Kremel mesure l'acidité des matières résineuses, sans s'inquiéter de la nature, de la proportion et de l'acidité propre des acides divers qu'elles peuvent contenir à l'état de mélange. Pour la colophane en particulier, profitant de sa solubilité dans l'alcool, il fait cette mesure sur sa solution alcoolique, au moyen d'une liqueur alcaline normale (solution alcoolique de potasse), et en employant comme indicateur la phthaléine du phénol, dont la couleur rouge violacé indique par son apparition le terme de la réaction. Les résultats de ses mesures sont exprimés de la façon suivante: il appelle « indice d'acide » (Säurezahl, SZ) de la résine examinée le nombre de milligrammes de potasse pure (KOH) nécessaires pour saturer 1 gramme de cette résine en solution alcoolique. Il trouve ainsi pour divers échantillons de colophane:

	Indice d'acide
Colophane claire (?)	163,2
Colophane foncée (?)	151,1
Colophane d'Amérique	173,0
Colophane d'Angleterre (?)	169,1

La coloration de la colophane paraît ainsi varier en sens inverse de son acidité.

Beaucoup de résines contenant des éthers, saponifiables par ébullition avec une solution alcaline, Kremel définit une seconde « constante chimique » de la façon suivante: il appelle « indice de saponification » (Verseifungszahl, VZ) le nombre de milligrammes de potasse pure (KOH) nécessaires pour saturer 1 gramme de la résine examinée, en solution alcoolique, à l'ébullition en présence d'un excès de potasse. La mesure de l'indice de saponification se fait en dissolvant 1 gramme de résine dans un excès connu de potasse alcoolique, chauffant au bain-marie pendant un quart d'heure, et titrant l'excès d'alcali employé au moyen d'une liqueur sulfurique normale, la décoloration de la phthaléine marquant cette fois le terme de la réaction.

La différence entre les deux indices ainsi définis correspond à la quantité d'acide existant sous forme d'éthers dans la résine examinée: Kremel donne à cette différence le nom d'« indice d'éther » (Esterzahl, EZ):

$$EZ = VZ - SZ.$$

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Mai 1902, p. 339.

Von Schmidt et Erban définissent de la même façon l'indice d'acide et l'indice de saponification (ou chiffre de Köttersdorf) des résines. A ces données, ils en ajoutent une autre, en mesurant l'« indice d'iode » (ou chiffre de Hübl, IZ), c'est-à-dire le poids d'iode que peuvent fixer 100 parties de résine.

La détermination de ces trois constantes exige : de l'alcool à 95 %, bien exempt d'alcool amylique ; des liqueurs demi-normales d'acide chlorhydrique et de soude ; une solution alcoolique demi-normale de potasse ; une solution alcoolique de phtaléine du phénol à 0,1 % ; une dissolution de 25 grammes d'iode et de 30 grammes de sublimé dans 500 centimètres cubes d'alcool ; une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium ; une solution d'iodure de potassium au dixième ; enfin de l'empois d'amidon.

Pour mesurer l'indice d'acide, von Schmidt et Erban chauffent jusqu'à dissolution complète, dans un appareil à reflux, environ 1 gramme de la résine à examiner avec de l'alcool à 95 % ; on ajoute ensuite 3 centimètres cubes de la solution de phtaléine, puis la liqueur titrée de soude jusqu'à apparition de la coloration rouge.

Pour mesurer l'indice de saponification, on fait bouillir pendant 5 minutes, au réfrigérant ascendant, 1 gramme de résine avec 25 centimètres cubes de potasse alcoolique ; on étend ensuite avec 100 centimètres cubes d'alcool, on fait bouillir un instant, et l'on titre l'excès d'alcali avec la solution d'acide chlorhydrique, en employant toujours la phtaléine comme indicateur.

Enfin, pour déterminer l'indice d'iode, on dissout 1 gramme de résine dans 50 centimètres cubes d'alcool bouillant. Après refroidissement, on ajoute 25 centimètres cubes de la liqueur titrée d'iode. S'il y a décoloration, on ajoute une nouvelle quantité de cette liqueur, jusqu'à ce que le mélange reste coloré en rouge brun, même après 24 heures de repos. On ajoute ensuite assez d'iodure de potassium pour que l'addition d'eau au mélange n'en précipite plus ni iode, ni iodure mercurique ; on étend de cinq à six volumes d'eau, qui sépare la résine sous forme de flocons ; on filtre, et l'on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite, en présence d'empois d'amidon.

Voici les nombres obtenus par von Schmidt et Erban pour la colophane d'Autriche :

Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'éther	Indice d'iode
146,5	168,2	21,7	116,8
145,5	166,0	20,5	114,6

Enfin von Schmidt et Erban, étudiant la solubilité des résines dans divers dissolvants, indiquent entre autres résultats les données suivantes : La colophane (d'Autriche) est complètement soluble dans l'éther, les alcools éthylique, méthylique et amylique, la benzine, l'acétone, l'acide acétique glacial, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine ; elle n'est qu'incomplètement soluble dans l'éther de pétrole.

Depuis 1886, les méthodes de mesure instituées par Kremel et par von Schmidt et Erban ont été fréquemment appliquées à l'étude de la colophane. R. Williams (*Chem. News.*, t. LVIII, p. 224, 1888) trouve pour cette matière (vraisemblablement d'origine américaine) :

Indice d'acide	de 166,6 à 179,2
Indice de saponification	de 176,4 à 195,7
Indice d'éther	de 7,0 à 23,4

E. Dieterich et K. Dieterich publient tous les ans, depuis 1886, dans leurs *Helfenberger Annalen*, une série de déterminations des constantes physiques et chimiques de diverses résines. Les mesures faites par eux de 1886 à 1895 peuvent, en ce qui concerne la colophane, être résumées ainsi :

	Nombre des mesures	Valeurs extrêmes
Poids spécifique à 15°	59	1,071 à 1,083
Indice d'acide	62	151,70 à 176,70
Indice d'iode	18	141,78 à 180,16
Partie insoluble dans l'éther de pétrole	1	3,21 %

Ces mesures ont porté sur un grand nombre d'échantillons dont l'origine n'est pas indiquée (*Erstes Dezennium der Helfenberger Annalen*, p. 30).

Beckurts et Brüche (*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXX, p. 88, 1892), contrairement à von Schmidt et Erban et à Williams, trouvent, pour la plupart des échantillons de colophane étudiés, des indices de saponification égaux aux indices d'acide :

	Poids spécifique	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'éther
Colophane blanche	1,068	180	180	0
» jaune	1,067	185	185	0
» rouge	1,071 à 1,080	173 à 186	179 à 193	0 à 12
» brune	1,081	181	181	0

Comme on le voit, leurs résultats sont peu nets en ce qui concerne la variation de la coloration avec l'acidité.

Au contraire, Amsel (*Zeit. f. angew. Chem.*, année 1896, p. 429), opérant sur des colophanes d'origine non indiquée, mais vraisemblablement américaine, vérifie de nouveau la relation qui résultait déjà des recherches de Kremel :

	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'éther
Colophane jaune, vieille	167	175	8
» — fraîche	162	169	7
» blanche	173	179	7

Comme on a pu le voir par les données numériques qui viennent d'être citées, les méthodes d'essai instituées par Kremel et par von Schmidt et Erban donnent avec la colophane des résultats assez peu concordants. Il convient, il est vrai, de remarquer qu'elles ont été appliquées à des échantillons d'origine diverse, le plus souvent inconnue, ce qui suffit pour expliquer les divergences observées. K. Dieterich (*Chem. Revue üb. d. Fett. und Harz-Ind.*, année 1897, pp. 1, 19, 205, 215 et 233) préfère les attribuer à l'imperfection de ces méthodes, et indique comment il convient de les modifier pour en tirer des résultats constants.

En ce qui concerne l'acidité, il substitue à la mesure de l'indice d'acide par titration directe (indice d'acide direct) une méthode indirecte qui peut être formulée ainsi : 1 gramme de colophane finement pulvérisée est additionné de 25 centimètres cubes de solution alcoolique N/2 de potasse ; on laisse reposer en vase clos pendant 2 heures, ou tout au moins jusqu'à dissolution complète, et l'on titre l'excès de potasse par une liqueur N/2 sulfurique. En multipliant par 28,08 le nombre de centimètres cubes de potasse combinés à la colophane, on obtient l'« indice d'acide indirect » de cette matière. Dans cette méthode, la dissolution préalable de la colophane est évitée, la potasse alcoolique servant à la fois de dissolvant et d'alcali ; on obtient une solution peu colorée, dans laquelle la décoloration de la phtaléine est très facile à percevoir. Il importe seulement d'éviter toute addition d'eau, qui décomposerait le savon résineux formé, et donnerait un indice beaucoup trop faible.

En ce qui concerne la saponification, K. Dieterich substitue à la saponification chaude, effectuée au réfrigérant ascendant par le procédé de Kremel, une opération analogue effectuée par simple digestion à froid pendant 24 heures : il définit ainsi un nouvel indice qu'il nomme « indice de saponification froide ».

Enfin K. Dieterich (*Helfenberger Annalen*, année 1897, p. 44) propose d'ajouter aux indices d'acide et de saponification, comme constantes chimiques propres à différencier les résines les unes des autres, un « indice d'acétyle » dont la mesure permettra d'apprécier le nombre de groupes alcooliques ou phénoliques, étherifiables par l'acide acétique, que contient la matière examinée. Pour le mesurer, il fait bouillir cette matière au réfrigérant ascendant, jusqu'à dissolution complète, avec un excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium anhydre. La solution obtenue est versée dans de l'eau ; le précipité formé est rassemblé et lavé à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne contienne plus d'acide acétique libre. Le produit acétylé ainsi lavé est séché, et l'on en détermine l'indice d'acide (ASZ) et l'indice de saponification (AVZ) par les méthodes habituelles. La différence de ces deux nombres

$$AZ = AVZ - ASZ$$

correspond à l'acide acétique fixé par étherification sur 1 gramme de matière : c'est l'indice d'acétyle (Acétylzahl, AZ). K. Dieterich a ainsi obtenu avec la colophane (d'Amérique ?) :

Indices du dérivé acétylé		Indice d'acétyle
ASZ	AVZ	AZ
155,82	247,94	92,12
155,84	251,21	95,27

Il résulte donc de là que la colophane contient des groupes — OH, vraisemblablement phénoliques.

On voit par cet exemple comment la mesure des « constantes chimiques » de la colophane, bien que motivée par des considérations purement techniques, conduit cependant à d'intéressantes conclusions relativement à la constitution des principes immédiats qu'elle contient. Il en est encore de même si l'on s'adresse à d'autres constantes chimiques, l'indice de carbonyle et l'indice de méthyle (K. Dieterich, *Chem. Rev. üb. d. Fett. und Harz. Ind.*, année 1898, p. 197).

L'indice de carbonyle a été défini et mesuré, dans les substances de nature aldéhydrique ou cétonique, par Strache (*Monatshefte f. Chem.*, t. XII, p. 524, 1891) : c'est le poids d'oxygène contenu, sous forme de carbonyle — CO —, dans 100 parties de ces substances. Kitt (*Chemiker Zeitung*, année 1898, p. 358) a appliqué au cas des résines la définition et la méthode de mesure de Strache : il chauffe la substance étudiée, en solution alcoolique étendue, avec de l'acétate de sodium et une quantité exactement mesurée de chlorhydrate de phénylhydrazine, de manière à transformer en hydrazones la totalité des groupes carbonyles. L'excès de phénylhydrazine non utilisé dans cette transformation est dosé par la mesure de l'azote dégagé dans son oxydation au moyen de la liqueur de Fehling. Si V est le volume d'azote ainsi obtenu (mesuré en centimètres cubes à 0° et 760 millimètres), et V₀ le volume fourni par une expérience à blanc portant sur la même quantité de phénylhydrazine, l'indice de carbonyle est donné par la formule :

$$CZ = (V_0 - V) \frac{0,07178}{p}$$

p étant le poids en grammes de la substance employée. L'application de cette méthode à diverses résines a donné à Kitt des nombres extrêmement petits ; la colophane (origine non indiquée) lui a donné en particulier les indices de carbonyle 0,54 et 0,56. Il y a lieu de considérer des nombres aussi faibles comme étant de l'ordre des erreurs d'expérience (K. Dieterich, *loc. cit.*, p. 199), et, par suite, de conclure que la colophane ne contient point de composant qui soit de nature aldéhydrique ou cétonique.

Tandis que l'indice de carbonyle fournit une indication sur la présence ou l'absence de groupes carbonyle — CO — dans une substance donnée, l'indice de méthyle est destiné à donner de même des renseignements sur l'existence des groupes méthoxyle — OCH₃, caractéristiques d'un éther-oxyde méthylique. Imaginé par Zeisel (*Monatshefte f. Chem.*, t. VI, p. 989, 1885), ce nouveau mode d'analyse des substances organiques a été appliqué à l'essai technique des essences, graisses et résines par Benedikt et Grüssner (*Chemiker Zeitung*, t. XIII, pp. 872 et 1087, 1889; *Moniteur scientifique*, mai 1891, pp. 506 et 516). Ces auteurs appellent « indice de méthyle » (Méthylzahl, MZ) le poids (en milligrammes) de méthyle CH₃ qui se sépare de 1 gramme de la substance examinée, lorsqu'on la fait bouillir avec un excès d'acide iodhydrique. L'iode de méthyle ainsi éliminé est reçu dans une solution alcoolique de nitrate d'argent, qu'il transforme en iode. La pesée ou le dosage titrimétrique de l'iode d'argent ainsi obtenu indique le poids de méthyle éliminé, et fournit dès lors, par un calcul simple, l'indice cherché. L'application de cette méthode aux résines a été faite par Bamberger (*Monatshefte f. Chem.*, t. XI, p. 84, 1890), puis par Gregor (*Oesterr. chem. Zeitg.*, année 1898, p. 289). A côté de résines donnant des indices de méthyle considérables, comme la résine de gâic qui a fourni des nombres variant de 74 à 84, il en est un grand nombre qui fournissent un indice nul. La colophane est de celles-là : Gregor, comme avant lui Bamberger, a constaté que, dans les conditions indiquées plus haut, elle ne fournit pas trace d'iode alcoolique. On peut donc conclure de ces tentatives que la colophane ne contient pas de composants jouissant des propriétés des éthers oxydes.

Nous venons de voir à quelles conclusions conduit, au point de vue de la constitution des composants de la colophane, la mesure de ses indices d'acétyle, de carbonyle et de méthyle. Ces résultats, il importe de le remarquer immédiatement, ne sont point en désaccord avec ceux qu'a fournis l'étude purement chimique de cette matière. L'existence probable dans la colophane de corps à fonction phénolique n'a rien d'in vraisemblable ; nous aurons du reste l'occasion de revenir plus loin sur ce point. D'autre part, au cours des multiples recherches qui ont été effectuées sur la colophane et dont on a lu plus haut l'exposé détaillé, il n'a jamais été observé dans cette matière la présence de corps à fonction aldéhydrique ou cétonique, ni de corps jouissant des propriétés des éthers oxydes.

Au contraire, l'étude des constantes chimiques les plus anciennement définies et mesurées, indices d'acide, de saponification et d'éther, conduit pour la colophane à des résultats dont l'interprétation est beaucoup plus malaisée. En particulier, il résulte des données de von Schmidt et Erban, de Williams, d'Amsel, partiellement contredites, il est vrai, par celles de Beckurts et Brüche, que la colophane possède un indice de saponification supérieur à son indice d'acide, c'est-à-dire que son indice d'éther a une valeur différente de zéro. D'après les définitions même

de ces indices et la façon dont on les mesure, on doit pouvoir en conclure que la colophane contient une certaine quantité d'éthers sels, saponifiables par ébullition avec un alcali. Or, l'étude chimique de la colophane n'a jamais permis à aucun des auteurs, si nombreux, qui s'en sont occupés, de penser que cette matière pût contenir des éthers sels (Voir à ce propos Fahrion, *Zeit. f. angew. Chem.*, année 1898, p. 270 ; Dieterich, *d°*, p. 317 ; Fahrion, *d°*, p. 383 ; Dieterich, *id.*, p. 434 ; Fahrion, *d°*, p. 527). Il y a là une contradiction qui a donné naissance, en 1898-1899, à une intéressante controverse dont nous allons citer ici les points principaux.

Une des données essentielles de cette discussion a été fournie par l'étude de la solubilité de la colophane dans l'éther de pétrole, étude qui, comme on le verra plus bas, se rattache assez étroitement à la question de l'indice d'éther. Fahrion (*Zeit. f. angew. Chem.*, année 1898, p. 781) a constaté que, par dissolution dans l'éther de pétrole, la colophane laisse des résidus en proportion très variable. Quatre échantillons (d'origine non indiquée) lui ont ainsi fourni respectivement 0,1, 1,5, 4,1, et 20,1 % de résidu. Le dernier de ces résidus, obtenu en quantité assez grande pour pouvoir être examiné, se distinguait de la colophane primitive par une acidité plus faible (162,7 au lieu de 174,7) et surtout par un indice d'iode beaucoup plus faible (47,2 au lieu de 111,1). Sa solution alcoolique était plus colorée que celle de la colophane ; mais, à l'état fondu, les deux substances se distinguaient à peine. Fahrion conclut de ces faits que la constitution de la colophane est plus complexe qu'on ne l'a admis jusqu'alors.

Les données de Fahrion sont contestées par K. Dieterich (*Zeit. f. angew. Chem.*, année 1898, p. 915). Pour cet auteur, la dissolution de la colophane dans l'éther de pétrole donne un résidu à peu près constant : il trouve en effet :

	Résidu %			
Colophane blanche	5,64	—	—	—
» jaune	4,89	5,28	3,51	3,41
» rouge	4,60	6,70	4,87	—

Il explique le nombre beaucoup plus fort (20,1 %), trouvé par Fahrion pour un échantillon de colophane, par la présence possible de corps étrangers dans cet échantillon.

A la suite d'une observation de Henriques (*Chem. Rev. üb. d. Fett-und Harz-Industrie*, année 1898, p. 252), qui déclare avoir trouvé des échantillons de colophane donnant plus de 30 % de résidu insoluble dans l'éther de pétrole, K. Dieterich dans un travail postérieur (*Zeit. f. angew. Chem.*, année 1898, p. 1105) reconnaît à son tour avoir trouvé des échantillons de colophane où la partie insoluble dans l'éther de pétrole atteignait 50 %. Ce fait pourrait peut-être s'expliquer par l'âge de la colophane ou par l'action exercée sur elle par l'air ou la lumière (Dieterich, *loc. cit.*, p. 1106 ; voir aussi Fahrion, *d°*, p. 1167).

Schick (*Zeit. f. angew. Chem.*, année 1899, p. 27) observe que la colophane subit sous l'action de la chaleur une transformation qui diminue sa teneur en matières insolubles dans l'éther de pétrole : après un long séjour à 320°, un échantillon d'Amérique, qui laissait auparavant 3,6 % de résidu insoluble, n'en laisse plus que 0,5 %.

En ce qui concerne la mesure des indices d'acide, Schick fait remarquer que la méthode indirecte de Dieterich, dans laquelle la colophane est mise à digérer pendant deux heures avec un excès de potasse alcoolique, donne des nombres notablement différents de ceux que fournit le titrage direct : c'est ainsi que treize échantillons d'origine diverse (nos 1, 2, 3, 4, 5, 6, et 13, d'Amérique ; nos 7, 8, 10, 11, et 12, de France ; no 9, d'Espagne) lui ont donné :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Titration directe (SZ dir.) . . .	157,5	156,9	158,1	169,3	160,5	160,7	165,5	161,3	163,8	165,6	168,8	166,3	160,9
» par reste (SZ ind.) . . .	164,2	163,0	164,5	172,5	165,6	166,0	169,6	164,7	166,0	167,4	169,5	167,7	164,5
Différence	6,7	6,1	6,4	3,2	5,1	5,3	4,1	3,4	2,2	1,8	0,7	1,4	3,6
Saponification à chaud (25 min.) (VZ chaud)	168,8	—	—	174,9	—	169,9	170,6	165,3	167,7	—	174,1	—	174,4
Saponification à froid (20 heures) (VZ froid)	169,1	—	—	175,9	—	169,0	172,8	165,7	167,5	—	174,0	—	173,5
Différence avec SZ ind.	4,9	—	—	3,4	—	3,0	3,2	1,0	1,5	—	4,5	—	9,0
Indice d'éther (VZ fr. — SZ dir.) . . .	11,6	—	—	6,6	—	8,3	7,3	4,4	3,7	—	5,2	—	12,6

On voit que les indices d'acide déterminés par reste se rapprochent des indices de saponifica-

tion, mais que ceux-ci sont encore supérieurs : l'action de l'alcali à froid n'est donc pas terminée après deux heures. Or, la netteté du virage observé dans tous les cas est incompatible avec l'hypothèse d'un acide dont la saturation par un excès d'alcali ne deviendrait complète qu'au bout de quelques heures. Si donc on ne veut pas admettre la présence d'éthers dans la colophane, on est conduit à expliquer l'existence d'un « indice d'éther » en supposant que la colophane contient, à côté d'un acide (l'acide abiétique ?), dont la saturation est immédiatement réalisée par titration directe, une petite quantité d'un anhydride (l'anhydride abiétique ?), dont la saturation par un excès d'alcali exige un certain temps.

Cette influence du temps sur la quantité d'alcali nécessaire pour saturer la colophane est mise en évidence par les données suivantes de Schick, relatives à un échantillon de colophane française (n° 11) et à un échantillon de colophane américaine (n° 13) :

		Titration directe	Durée de la digestion en heures								
			2	4	6	8	10	12	14	16	20
			(Titration par reste)							(Saponification à froid)	
Numéro 11.	. .	168,8	169,5	171,2	172,3	172,9	172,9	173,9	173,7	173,5	174,0
Numéro 13.	. .	160,9	164,5	166,5	167,8	168,4	169,3	172,0	173,3	173,6	173,5

On voit par là que la quantité d'alcali fixée passe par un maximum au bout de 12 à 16 heures.

En ce qui concerne la mesure de l'indice d'iode, que K. Dieterich (*Zeit. f. angew. Chem.*, année 1898, p. 915) considère comme de peu d'importance pour l'essai technique de la colophane, Schick trouve au contraire que cet indice est en relation étroite avec la coloration de ce produit. C'est ainsi que douze des treize échantillons étudiés plus haut, rangés par ordre de coloration décroissante, donnent les indices d'iode suivants (mesurés par la méthode de Hübl, avec 12 heures de digestion au moins, la réaction n'étant pas terminée au bout de 6 heures) :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
137,0	140,0	143,0	150,3	150,9	153,8	161,1	168,2	169,7	171,4	172,0	173,3

Il résulte de ces nombres que l'indice d'iode de la colophane varie en sens inverse de sa coloration. Comme sa solubilité dans l'éther de pétrole, il est fortement modifié par la surchauffe de la colophane : un échantillon d'Amérique, ayant donné $IZ = 146,2$, après avoir été chauffé pendant 1/2 heure à 300° , n'a plus donné que $IZ = 101,7$, soit 44,5 de moins.

Aux observations de Schick, K. Dieterich (*Zeit. f. angew. Chem.*, année 1899, p. 100) répond en maintenant ses conclusions premières : 1° La colophane ne contient pas d'éthers sels ; 2° Son indice d'acide doit être déterminé par reste après deux heures de digestion ; 3° Son indice d'iode est trop variable pour que l'on puisse baser sur sa mesure une méthode d'essai technique de la colophane. Mais il n'apporte, à l'appui de ces propositions, aucun fait expérimental nouveau ; et la discussion se poursuit, quittant de plus en plus le terrain des faits pour entrer dans celui des personnalités (Heupel, *Zeit. f. angew. Chem.*, année 1899, p. 171 ; Schick, *d.*, p. 172 ; Dieterich, *d.*, p. 277 ; Heupel, *d.*, p. 373 ; Dieterich, *d.*, p. 426 ; Henriques, *Chem. Rev. üb. die Fett-und Harz-Industrie*, année 1899, p. 93 ; Dieterich, *d.*, p. 104).

Elle se relève enfin et se termine avec Henriques (*Chem. Rev. üb. die Fett-und Harz-Industrie*, année 1899, p. 106), qui, dans un mémoire important, riche en faits nouveaux, recherche les causes de la différence observée entre l'indice d'acide et l'indice de saponification de la colophane. Il opère sur deux échantillons de cette matière (A et B), tous les deux assez fortement colorés, et donnant un résidu notable lorsque on essaie de les dissoudre dans l'éther de pétrole. Il mesure leur indice d'acide par un titrage direct (SZ dir.), en traitant leur solution alcoolique par la soude aqueuse N/2. L'indice de saponification est mesuré à froid (VZfr), en dissolvant 2 grammes environ de matière dans 25 centimètres cubes de lessive alcaline de titre T, agitant, et titrant l'excès d'alcali au bout de H heures. Il trouve ainsi, avec un même échantillon de colophane (échantillon A), en faisant varier le titre T de la lessive et la durée H de la digestion :

SZ dir.	T	H	VZ fr.	EZ
159,0	$\leq N/2$	16	179,4 à 180,7 ; moyenne : 180	21
—	$N/2$	40	182,8 à 183,6 ; moyenne : 183	24
—	N	16		
—	N	40	186,7	près de 28

Il résulte de ces nombres que la quantité d'alcali fixée augmente, non seulement avec la durée de la digestion à froid, mais encore avec la concentration de la liqueur alcaline employée.

Ce premier point acquis, Henriques examine si la différence $EZ = VZ - SZ$ est due à l'existence d'éthers sels dans l'échantillon étudié. S'il en est ainsi, la saponification aura pour effet de mettre en liberté (sous forme de sels alcalins) une nouvelle quantité d'acides, de sorte que le mélange saponifié contiendra (sous la même forme) plus d'acides que la colophane primitive. Si donc on reprécipite ces acides, et que l'on mesure l'acidité du précipité obtenu (calculée par rapport au poids primitif de colophane), on trouvera une acidité supérieure à l'acidité primitive.

L'expérience a été effectuée sur les liqueurs résultant des saponifications précédentes : les acides résiniques qu'elles contiennent, reprécipités par l'acide chlorhydrique, ont été lavés avec grand soin, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contint plus trace d'acide, puis dissous dans l'alcool et titrés à la façon habituelle. Les nombres obtenus sont ceux qui figurent au tableau suivant sous la rubrique : SZ dir. final :

SZ dir.	T	H	VZ fr.	SZ dir. final
159,0	< N/2	16	179,8	158,1
—	N/2	16	180,7	158,1
—	N/2	40	183,6	158,5

Ces nombres ne diffèrent de ceux de la première colonne que de quantités de l'ordre des erreurs d'expérience : on peut donc en conclure avec certitude, en vertu du raisonnement qui précède, que la colophane ne contient pas d'éthers sels. Autrement dit, l'indice d'éther de la colophane ne peut être attribué qu'à des corps capables de fixer de l'alcali par saponification, mais reprenant, en liqueur acide, leur état primitif. Les anhydrides d'acides, pas plus que les éthers, ne remplissent cette condition : D'après Henriques, elle n'est remplie que par une classe particulière de corps, les lactones.

D'après cela, on est conduit à conclure que la colophane est un mélange de trois sortes de corps :

- 1° Des acides libres, susceptibles d'être neutralisés par titration directe ;
- 2° Des lactones, qui ne peuvent être neutralisées que par saponification ;
- 3° Des matières insaponifiables, sans action sur les alcalis.

Henriques cherche à séparer ces trois catégories de corps, de manière à isoler les lactones. Dans ce but, il neutralise un échantillon de colophane (par titrage direct), agite la liqueur aqueuse obtenue avec de l'éther (qui dissout les lactones et les matières insaponifiables), et saponifie la solution étherée, ce qui lui donne une solution aqueuse contenant seulement les lactones à l'état de sels alcalins.

L'application de cette méthode fournit un résultat tout à fait inattendu. Alors que les valeurs de EZ trouvées pour l'échantillon étudié (de 21 à 28) faisaient prévoir une dose notable de lactones, Henriques trouve :

Acides libres	87 %
Lactones	1 »
Matières insaponifiables	12 »

La colophane ne contient donc pas sensiblement de lactones que l'on puisse séparer des acides libres ; du reste, l'étude des acides libres ainsi séparés montre qu'ils donnent un indice d'éther notable. C'est donc à eux qu'est dû l'indice d'éther de la colophane : ce sont des acides lactoniques, c'est-à-dire des acides contenant, à côté de groupes $-COOH$ capables d'être immédiatement saturés par titration directe, des liaisons lactoniques qui ne sont rompues que lentement par un excès d'alcali, et se reforment immédiatement en liqueur acide.

Pour isoler ces acides lactoniques, Henriques emploie l'éther de pétrole. L'échantillon de colophane étudié (échantillon A) laisse 45 % de résidu insoluble dans ce dissolvant. La partie soluble (régénérée par évaporation de l'éther), et la partie insoluble, examinées séparément, donnent :

	SZ dir.	VZ fr.	EZ
Partie soluble	176,9	182,0	5,1
Partie insoluble	177,2	227,9	50,7

Les acides de la partie soluble, débarrassés des matières insaponifiables qui les accompagnent par dissolution dans la soude, lavage à l'éther et reprécipitation par un acide minéral, constituent, après dessiccation à 100°, une poudre d'un jaune très clair, totalement soluble dans l'éther de pétrole, donnant avec l'alcool une solution jaune, assez peu colorée pour se prêter à un dosage facile et exact. Ils donnent des indices d'éther très faibles (moins de 5 unités), et la valeur obtenue est notablement abaissée si on les purifie par redissolution dans l'éther de pétrole, filtration et reprécipitation. Il est donc très vraisemblable que l'on obtiendrait pour l'indice d'éther des valeurs nulles, si les acides solubles n'entraînaient en dissolution dans l'éther de pétrole une petite quantité d'acides insolubles. Comme confirmation de cette hypothèse, Hen-

riques a observé que les acides solubles, traités par de l'éther de pétrole frais, ne s'y dissolvent jamais complètement et fournissent toujours une solution trouble.

Les acides de la partie insoluble sont de couleur foncée, et leurs solutions dans les alcalis sont fortement colorées en rouge brun, de sorte que leur titrage, effectué au moyen de la phtaléine, ne peut se faire d'une façon très exacte. C'est à eux que certains échantillons de colophane doivent la couleur foncée de leurs solutions, qui les rend si difficiles à titrer; c'est à eux aussi que la colophane doit son indice d'éther, comme le prouvent les nombres suivants, obtenus par Henriques dans l'étude du résidu insoluble fourni par un autre échantillon de colophane (échantillon B) :

SZ dir.	T	H	VZ fr.	EZ	SZ dir. final
151,3 à 152,5	N/2	16	194,6 à 195,6	43	144,8
Moyenne 152			Moyenne 195		
—	N	16	213,3	61	142,3

Les acides reprécipités dans ces expériences se montrent donc sensiblement identiques aux acides primitifs : ils en ont d'ailleurs la couleur foncée, et sont insolubles dans l'éther de pétrole.

Il n'en est plus de même si la saponification est effectuée à chaud : elle est alors accompagnée d'une décomposition, comme le montrent les nombres suivants, obtenus avec le même résidu insoluble :

SZ dir.	T	VZ ch.	EZ	SZ dir. final
152	N/2	274,4	122,4	»
—	N/2	324,0	172	317,8

Dans ces expériences, la décomposition est encore mise en évidence par ce fait que les acides reprécipités ne sont plus insolubles dans l'éther de pétrole.

Les recherches de Henriques conduisent donc aux conclusions suivantes (*loc. cit.*, p. 111) : La colophane ne contient ni éthers sels, ni anhydrides d'acides; elle est formée uniquement de matières insaponifiables et d'acides. Ces derniers, traités par l'éther de pétrole, se divisent en acides normaux, solubles dans ce réactif, et en acides anormaux, insolubles. Les acides normaux donnent un indice d'éther négligeable (les faibles valeurs observées s'expliquent par une séparation incomplète des acides insolubles); les acides anormaux, au contraire, sont des acides lactoniques donnant un indice d'éther (le terme « indice de lactone » serait ici plus juste) considérable.

Enfin, il paraît résulter des recherches de Henriques que les colophanes les moins colorées sont celles qui contiennent la plus faible proportion d'acides lactoniques. Par exemple, une colophane très claire a fourni les nombres suivants :

SZ	T	H	VZ fr.	EZ
164	N/2	16	176	12

soit un indice d'éther notablement plus faible que les échantillons précédents; elle était presque complètement soluble dans l'éther de pétrole, et n'y fournissait que 0,8 % de résidu insoluble. Mais il convient de remarquer que ce résultat est en contradiction avec celui obtenu par Schick, et cité plus haut, relativement à l'influence des surchauffes sur la solubilité dans l'éther de pétrole. On sait en effet que les surchauffes accroissent la coloration de la colophane : elles devraient donc avoir pour effet d'augmenter la proportion de résidu insoluble; or, Schick a observé l'effet inverse. Il y a là un point qui demanderait à être élucidé par des recherches nouvelles.

VIII

A côté des travaux dont l'exposé précède, il y a lieu de citer une série de recherches, qui, bien que ne portant pas expressément sur la colophane, jettent néanmoins une certaine lumière sur quelques points de son histoire chimique : ce sont celles que poursuit, depuis une dizaine d'années, le Prof. A. Tschirch, de l'Université de Berne, sur les produits de sécrétion des végétaux et particulièrement sur les matières résineuses. Parmi les mémoires déjà très nombreux (une quarantaine environ) publiés sur ce sujet par Tschirch et ses élèves, ceux qui portent sur les sécrétions résineuses des conifères sont les plus récents : ils datent de l'année 1900, et la traduction en a été publiée ici même (*Moniteur Scientifique*, 1^{er} janvier et 1^{er} novembre 1901, pp. 41 et 695).

Conformément au vœu émis en 1848 par Laurent, Tschirch et ses élèves étudient séparément les produits fournis par chaque variété particulière de conifère; ils s'astreignent à n'opérer que sur des résines de provenance sûre, et par conséquent laissent de côté les échantillons commerciaux, pour n'employer que des échantillons provenant directement des lieux mêmes de production. En outre, les matières qui font l'objet de leurs recherches sont celles qui exsudent directement de l'arbre; ils laissent de côté toutes celles qui ont subi des altérations par le fait

d'opérations industrielles ou d'un long séjour au contact de l'air. Ils n'étudient donc ni la colophane, ni le galipot, mais seulement la térébenthine (la gemme, selon l'expression en usage dans le Sud-Ouest de la France). Enfin, ils soumettent les diverses térébenthines à une méthode de recherche uniforme, permettant d'isoler systématiquement leurs constituants. Le lecteur trouvera l'exposé de cette méthode dans le numéro de janvier 1901 du *Moniteur Scientifique*, p. 43.

Les térébenthines de conifères dont l'étude a été jusqu'à présent publiée par Tschirch et ses élèves sont les suivantes : Térébenthine de Venise (Tschirch et Weigel, juillet 1900 ; *loc. cit.*, p. 41), Térébenthine de Strasbourg (Tschirch et Weigel, juillet 1900 ; *loc. cit.*, p. 49), Baume du Canada (Tschirch et Brüning, septembre 1900 ; *loc. cit.*, p. 695), Térébenthine du Jura (Tschirch et Brüning, novembre 1900 ; *loc. cit.*, p. 702), Térébenthine de Bordeaux (Tschirch et Brüning, novembre 1900 ; *loc. cit.*, p. 708), Résine du *Pinus sylvestris* (Tschirch et Niederstadt, avril 1901 ; *Archiv. der. Pharm.*, t. CCXXXIX, p. 167-181). Toutes ces substances contiennent, avec de l'essence de térébenthine, facile à éliminer par distillation, des constituants solides dont l'ensemble constituera la colophane, résidu de cette distillation. Ils ne diffèrent de la colophane qu'en ce qu'ils n'ont point subi l'action de la chaleur ; par conséquent, bien que l'on ignore encore quelles transformations la chaleur leur fait subir, leur étude présente une importance considérable au point de vue de la connaissance de la constitution de la colophane.

Prenons comme exemple la térébenthine de Bordeaux. Son analyse systématique a fourni, avec de l'essence de térébenthine, les constituants suivants :

1° Une matière neutre, inattaquable par les alcalis, à laquelle Tschirch a donné le nom de Bodorésène. Ce corps, qui correspond évidemment à la matière insaponifiable trouvée par Henriques dans la colophane, se présente sous la forme d'une masse brun clair, molle et visqueuse, transparente, inodore, soluble dans tous les dissolvants organiques usuels, insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines. N'ayant pu être obtenu à l'état sec et pur, il n'a point été analysé. Il ne forme qu'une faible portion (5 à 6 %) de la gemme mise en expérience.

2° Des acides, qui en forment au contraire la fraction la plus importante (environ les deux tiers). Ce sont :

A. Un acide cristallisable, qui, purifié par plusieurs recristallisations dans l'alcool méthylique, présente nettement l'aspect cristallin caractéristique de l'acide pimarique. « Ses solutions alcooliques concentrées laissent déposer des masses cristallines arrondies, mamelonnées, se réunissant parfois pour produire des agglomérations en forme de chou-fleur. Les solutions plus fortement concentrées donnent des croûtes dures, présentant encore nettement la forme cristalline de l'acide pimarique » (*Thèse Brüning*, p. 117 ; Berne, 1900). Cet acide fond à 144°-146° ; son analyse a confirmé la formule de Laurent :

	Trouvé				Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	3	Moyenne	
C	79,38	79,51	79,41	79,43	79,39
H	10,01	9,92	9,94	9,95	10,02
O	10,61	10,57	10,65	10,62	10,59

Il en est de même de la mesure de son poids moléculaire, effectuée par ebullioscopie dans l'acétone :

	Trouvé						Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	3	4	5	Moyenne	
	281	304	295	290	281	291	302

Mais sa séparation en trois acides distincts, telle qu'elle a été réalisée par Vesterberg, n'a pu être obtenue ; de plus, cet acide est sans action sur la lumière polarisée. Il ne correspond donc pas pleinement aux descriptions qui ont été données par les auteurs antérieurs pour l'acide pimarique : Tschirch et Brüning attribuent les divergences observées au mode de préparation employé ; ils ont vérifié en particulier que, si l'on distille avec de l'eau la térébenthine étudiée, la colophane qui en résulte, traitée par la méthode de Laurent, fournit un acide pimarique fondant à 144°-145° et déviant à gauche le plan de polarisation de la lumière.

B. Un acide amorphe, l'acide pimarinique, poudre blanche légère dénuée d'odeur et de goût, insoluble dans l'eau, soluble dans tous les dissolvants organiques et dans les solutions de carbonate

de sodium ou d'ammonium. Cet acide fond à 118°-119°, n'agit pas sur la lumière polarisée, et correspond à la formule $C^{14}H^{22}O^2$:

	Trouvé				Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$
	1	2	3	Moyenne	
C	75,91	75,71	75,71	75,77	75,67
H	10,07	9,99	10,01	10,02	10,00
O	14,02	14,30	14,28	14,21	14,33

C. Deux acides amorphes, les acides α et β pimariques. L'un et l'autre sont aussi des poudres blanches légères, dénuées d'odeur et de goût, insolubles dans l'eau, solubles dans tous les dissolvants organiques usuels, et dans les solutions de carbonate de sodium ; mais ils sont insolubles, comme l'acide pimarique, dans les solutions de carbonate d'ammonium, et se distinguent par là de l'acide pimarinique. Ils ont sensiblement le même point de fusion (90°-91° pour l'acide α , 89°-90° pour l'acide β), et correspondent à la même formule :

	Trouvé pour l'acide α				Trouvé pour l'acide β				Calculé pour $C^{18}H^{26}O^2$
	1	2	3	Moyenne	1	2	3	Moyenne	
C	78,79	78,73	78,69	78,73	78,92	78,71	78,81	78,81	78,83
H	9,54	9,74	9,67	9,65	9,57	9,50	9,65	9,57	9,49
O	11,67	11,53	11,64	11,62	11,51	11,79	11,54	11,72	11,68

Ils sont donc isomères, et homologues avec l'acide abiétique $C^{19}H^{28}O^2$ et l'acide pimarique $C^{20}H^{30}O^2$. Ils ne se distinguent l'un de l'autre que par leur action sur l'acétate de plomb : en solution alcoolique, ce réactif donne avec l'acide α un sel de plomb insoluble dans l'alcool, avec l'acide β un sel de plomb soluble dans l'alcool.

Les proportions suivant lesquelles ces quatre acides et le Bordorésène entrent dans la composition de l'échantillon de térébenthine de Bordeaux étudié par Tschirch et Brüning sont les suivantes :

Bordorésène	5- 6 %
Acide pimarique	8-10 »
Acide pimarinique	6- 7 »
Acides α et β pimariques	48-50 »
Soit, au total, environ	70 %

ce qui donne, en moyenne, pour 100 parties de constituants solides :

Bordorésène	8 %
Acide pimarique	13 »
Acide pimarinique	10 »
Acides α et β pimariques	69 »
	100 %

Tel est le mélange qui, lorsqu'on élimine par distillation, en présence de l'eau, l'essence de térébenthine à laquelle il est mêlé, fournit la colophane française.

L'étude acidimétrique des quatre acides qu'il contient montre que ces acides sont tous monobasiques. De plus, fait important à noter, leur indice de saponification, soit à froid, soit à chaud, est sensiblement le même que leur indice d'acide : ils ne présentent donc sensiblement pas l'anomalie constatée par von Schmidt et Erban, par Williams, par Amsel, pour les colophanes d'Autriche ou d'Amérique. Voici en effet les résultats des mesures de Tschirch et Brüning obtenues au moyen d'une solution de potasse alcoolique N/2 :

	SZ dir.	VZ fr. (24 heures)	VZ ch. (1 heure)	EZ fr.	EZ ch.	Calculé pour le sel neutre
Acide pimarique	185,7	186,0	185,4	0,3	»	$C^{20}H^{30}KO^2$: 190
Acide pimarinique	251,9	255,5	255,3	3,6	3,4	$C^{18}H^{26}KO^2$: 252
Acide α -pimarique	195,9	199,5	195,3	3,6	»	$C^{18}H^{26}KO^2$: 200
Acide β -pimarique	196,4	199,5	198,8	2,9	2,4	$C^{18}H^{26}KO^2$: 200

Il devra en être de même pour la térébenthine de Bordeaux, qui contient ces quatre acides associés à des matières sans action sur les alcalis (Bordorésène et essence de térébenthine).

Tschirch et Brüning ont obtenu en effet, pour la térébenthine de Bordeaux qui a servi à leurs recherches :

Indice d'acide		Indice de saponification	
Direct (3 mesures)	123,0 à 123,7	à froid (4 mesures)	126,3 à 126,4
Indirect (3 mesures)	123,6 à 124,0	à chaud (4 mesures)	125,7 à 126,5
Moyenne	123,6	Moyenne	126,2

ce qui donne pour l'indice d'éther la valeur moyenne 2,6.

Enfin, dans l'hypothèse où les modifications que la chaleur peut faire subir à ces acides, lorsque l'essence est éliminée par distillation, n'auraient pas d'influence sur leur indice d'éther, la colophane de Bordeaux ne devrait pas non plus donner de différence notable entre son indice d'acide et son indice de saponification. Ce dernier point paraît être vérifié, au moins dans une certaine mesure, par les résultats des travaux cités au chapitre précédent, — de ceux tout au moins dont l'exposé mentionne l'origine de la colophane employée. Schick a obtenu en effet, avec des colophanes françaises et avec un échantillon de colophane d'Espagne, qu'il y a évidemment lieu d'en rapprocher, puisqu'elle provient également du pin maritime :

EZ	
Colophane de France (3 échantillons)	4,4 à 7,3
Colophane d'Espagne (1 échantillon)	3,7

tandis que des colophanes provenant d'arbres autres que le pin maritime ont donné :

EZ	
Colophane d'Autriche (von Schmidt et Erban, 2 échantillons)	20,5 à 21,7
Colophane d'Amérique (Williams)	7,0 à 23,4
Colophane d'Amérique (Schick, 4 échantillons)	6,6 à 12,6

Il résulte de ces nombres que les colophanes provenant du pin maritime donnent en général un indice d'éther plus faible que celles que fournissent les pins d'Autriche ou d'Amérique : mais on voit que cette conclusion n'est qu'approximative, et que les colophanes françaises fournissent à cet égard un résultat beaucoup moins net que les térébenthines dont elles dérivent.

Voici en effet les nombres moyens obtenus par Tschirch et ses élèves avec les différentes térébenthines étudiées par eux :

	SZ	VZ fr.	VZ ch.	EZ fr.	EZ ch.
Térébenthine de Venise (Tschirch et Weigel)	70,7	131,6	142,8	60,9	72,1
» de Strasbourg (Tschirch et Weigel)	83,2	143,0	153,5	59,8	70,3
Baume du Canada (Tschirch et Brüning)	83,9	93,6	195,8 ⁽¹⁾	9,7	111,9
Térébenthine du Jura (Tschirch et Brüning), 1 ^o échant.	127,3	129,5	130,3	2,2	3,0
» » » » 2 ^o »	115,5	111,1	117,7	2,6	2,2
Térébenthine de Bordeaux (Tschirch et Brüning)	123,6	126,4	126,1	2,8	2,5
Résine du Pinus sylvestris (Tschirch et Niederstadt)	161,0	157,7	162,4 ⁽¹⁾	»	1,4

On voit que la térébenthine du *Picea vulgaris* (térébenthine du Jura) et celle du Pin sylvestre se comportent comme celle du pin maritime : elles présentent, au point de vue de leur indice d'éther, une différence très marquée avec celles du mélèze, du sapin blanc, et de l'abies canadiensis.

On arrive à la même conclusion si l'on étudie séparément les acides qui forment les principaux constituants solides de ces diverses térébenthines. Nous nous bornerons à citer ici les nombres obtenus par Tschirch et Weigel pour les acides de la térébenthine de Venise ; ceux de la térébenthine de Strasbourg et du baume du Canada donnent des résultats analogues :

	SZ dir.	VZ fr.	VZ ch.	EZ fr.	EZ ch.	Calculé pour le sel
Acide laricinolique $C^{20}H^{30}O^2$	190,4	252,0	324,8	61,6	134,4	$C^{20}H^{29}KO^2$: 190 $C^{20}H^{28}K^2O^2$: 380
Acide α -larinolique $C^{18}H^{26}O^2$	198,8	238,8	316,4	39,2	117,6	$C^{18}H^{25}KO^2$: 200 $C^{18}H^{24}K^2O^2$: 400
Acide β -larinolique $C^{18}H^{26}O^2$	196,0	240,8	302,4	44,8	106,4	

La comparaison de ces nombres avec ceux fournis par la térébenthine de Bordeaux est d'autant plus frappante qu'il s'agit ici d'acides isomères : l'acide laricinolique a même formule que l'acide pimarique, les acides larinoliques ont même formule que les acides pimariques. Et cependant,

(1) Après une digestion de 2 heures au minimum.

tandis que les acides de la térébenthine de Bordeaux fournissent, par saponification aussi bien que par titration directe, uniquement le sel monométallique correspondant, les acides de la térébenthine de Venise, qui donnent par titration directe le même sel monométallique, sont capables de fixer par saponification des quantités notablement plus fortes d'alcali.

Prenons, par exemple, l'acide laricinolique. Par titration directe, sa molécule fixe 1 molécule d'alcali KOH; par saponification froide, elle fixe environ $4/3$ KOH (calculé 253,3 au lieu de 252,0); par saponification chaude, elle fixe environ $5/3$ KOH (calculé 316,7 au lieu de 324,8). Comment expliquer cette fixation d'alcali supplémentaire?

Pour le rechercher, Tschirch et Weigel (*loc. cit.*, p. 46) ont, comme avant eux Henriques, examiné si la reprecipitation (par un acide minéral) de l'acide saponifié fournit un produit identique à l'acide primitif. Le précipité, recristallisé dans l'alcool ⁽¹⁾, a fourni des cristaux qui ne diffèrent pas de ceux de l'acide laricinolique employé :

	Acide primitif	Acide régénéré	Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
Point de fusion	147°-148°	147°-148°	—
Composition : $\left\{ \begin{array}{l} C \\ H \\ O \end{array} \right.$	79,75	79,80	79,39
	9,84	9,75	10,02
	10,41	10,45	10,59
SZ dir.	190,4	190,4	Pour
VZ fr.	252,0	252,0	$C^{20}H^{30}O^2$:
VZ ch.	324,8	325,9	190

Il y a donc identité entre l'acide laricinolique primitif et l'acide régénéré. D'autre part, l'hypothèse, émise par Henriques, d'un acide lactonique, est ici inadmissible : un tel acide, contenant un groupe carboxyle et une liaison lactonique, devrait contenir dans sa formule moléculaire 4 atomes d'oxygène, et donner par neutralisation simple (portant sur le groupe carboxyle seul et laissant intacte la liaison lactonique) un sel en O^2K . Or, l'analyse de l'acide laricinolique, la mesure ébullioscopique de son poids moléculaire et sa titration montrent que sa molécule ne contient que 2 atomes d'oxygène et que sa neutralisation donne un sel en O^2K ⁽²⁾.

Tschirch et Weigel sont ainsi conduits à conclure (*loc. cit.*, p. 46) « que les indices de saponification de la térébenthine du mélèze ne sont pas dus à la présence d'éthers-sels, d'éthers-oxydes, d'anhydrides ou de lactones, mais qu'il faut attribuer l'anomalie qu'ils présentent à l'acide résinique lui-même, qui jouit de la propriété de fixer, suivant les conditions de l'expérience, plus ou moins d'alcali. Les soi-disant indices de saponification ne sont ainsi que des indices d'acide plus élevés ».

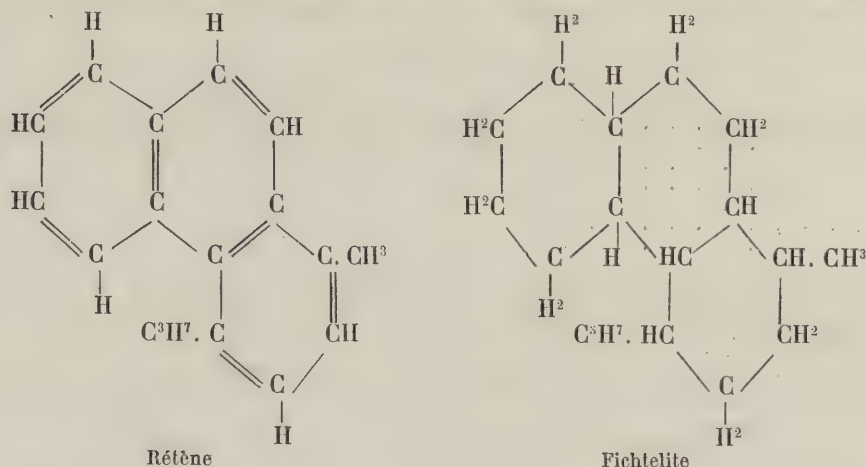
Pour expliquer cette propriété des acides résiniques, Tschirch et Weigel (*loc. cit.*, p. 46) font l'hypothèse suivante : «..... il serait possible qu'un long contact de l'acide avec un excès d'alcali fixât sur lui un deuxième atome de potassium à la place d'un deuxième atome d'hydrogène. Dans ce cas, l'acide laricinolique serait un phénol et posséderait deux groupes OH; car son analyse et la mesure de son poids moléculaire montrent qu'il ne contient que 2 atomes d'oxygène, qui peuvent y figurer, soit dans un carboxyle, soit dans deux oxyhydriles. L'acide laricinolique ne serait donc pas un acide phénol, mais un diphenol ». Par suite de cette hypothèse, il y aurait lieu de l'écrire, non $C^{19}H^{29} \cdot COOH$, mais $C^{20}H^{28}(OH)^2$.

Dans un travail postérieur (*Journ. de Pharm. et Chim.*, 1^{er} novembre 1900), Tschirch complète les conclusions qui précèdent en proposant, pour les acides résiniques des conifères, des

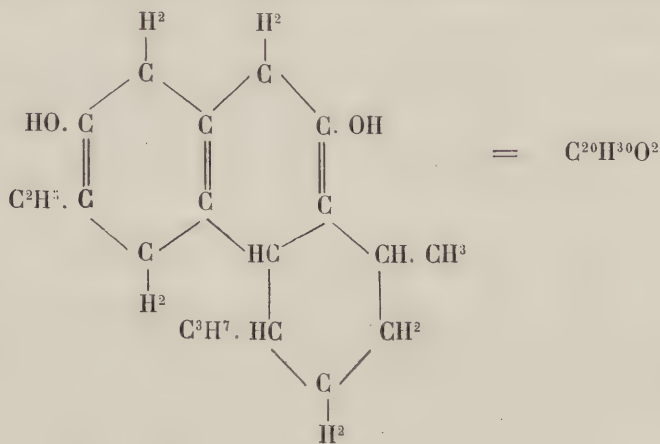
(1) Il est à remarquer que Henriques opérait d'une façon différente : il mesurait l'acidité sur la totalité du précipité, et calculait le résultat par rapport au poids primitif de colophane. Le mode opératoire employé par Tschirch et Weigel paraît beaucoup moins probant. Supposons, en effet, pour fixer les idées, que la saponification chaude ait pour effet de transformer l'acide laricinolique en un isomère plus soluble dans l'alcool et capable de fixer 2 molécules d'alcali : il sera alors assez vraisemblable d'admettre, d'après les chiffres cités plus haut, que cette transformation ne porte que sur les deux tiers de l'acide laricinolique employé, et que un tiers de cet acide reste intact. C'est, alors, dans cette hypothèse, cette fraction non saponifiée de l'acide laricinolique que Tschirch et Weigel retrouveraient après recristallisation. Autrement dit, l'expérience de Tschirch et Weigel n'est probante que si la recristallisation leur a fourni, avec un rendement intégral, la totalité de l'acide laricinolique mis en expérience : or, leur mémoire ne fournit aucune donnée sur ce rendement.

(2) Cette façon de démontrer, en partant des faits observés par Tschirch et Weigel, que l'acide laricinolique ne peut être un acide lactonique, nous paraît préférable à celle qu'adoptent ces auteurs, et qu'ils formulent ainsi : « Si la térébenthine du mélèze contenait une lactone, l'action de la potasse la transformerait en un acide lactonique, et l'acide obtenu après saponification n'aurait pas la même composition élémentaire que la lactone primitive » (*loc. cit.*, p. 46). Voir à cet égard le raisonnement, exposé plus haut, de Henriques relativement à l'existence de lactones dans la colophane.

formules de constitution différant notablement de celle de Bruylants (voir plus haut, chap. V). Il remarque que la colophane et les acides qu'elle contient paraissent présenter deux modes bien distincts de dédoublement : certaines réactions fournissent des dérivés naphtaliques (voir plus haut les expériences de Ciamician, chap. VI), certaines autres des dérivés terpéniques (voir de même les travaux de Bruylants, chap. V ; Liebermann, Haller, Vesterberg, au cours des travaux déjà cités, ont observé aussi la formation de carbures terpéniques, notamment le dihydrure de colophène $C^{20}H^{34}$, en chauffant de l'acide pimarique avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge). Dans aucun cas, on n'a observé simultanément la formation de ces deux catégories de composés. Partant de là, Tschirch admet que la formule des acides résiniques doit contenir à la fois les deux noyaux naphtalique et terpénique, et qu'elle doit être telle que l'on ne puisse isoler un de ces noyaux sans rompre l'autre. Cette formule dériverait alors vraisemblablement de celle du rétène ou méthylisopropylphénanthrène $C^{18}H^{18}$, ou de son hydrure le Fichtelite $C^{18}H^{32}$,



carbures dont les relations avec les résines des conifères sont très probables, car le premier existe dans le goudron de pin maritime (Renard, *Moniteur scientifique*, année 1895, p. 91), et le second a été trouvé sur les tiges fossiles du *Pinus uliginosa* : on aurait ainsi, par exemple pour l'acide laricinolique ou son isomère, l'acide pimarique, une formule telle que la suivante :



Tandis que Tschirch précise ainsi l'hypothèse qui lui paraît résulter de ses recherches, Bruno Bruhn (*Chem. Zeitung.*, année 1900, p. 1105) émet, sans l'appuyer d'aucun fait expérimental nouveau, mais en se basant sur les données résultant des travaux antérieurs, notamment de ceux de Bischoff et Nastvogel (voir chap. VI), une hypothèse toute différente. Il admet que le produit immédiat de l'exsudation du pin est simplement l'essence de térébenthine (pinène) $C^{10}H^{16}$; que celle-ci, en s'écoulant sur l'écorce de l'arbre, se solidifie par suite d'un phénomène de poly-

mérisation en donnant le dipinène ou colophène $C^{20}H^{32}$; que ce corps, pour lequel il admet une formule de constitution analogue à celle de Bischoff et Nastvogel (mais dans laquelle il substitue, pour la représentation du noyau terpénique, le schéma de Wagner et Baeyer à celui de Kékulé), s'oxyde au contact de l'air, par transformation d'un de ses groupes méthyle en groupe carboxyle, et fournit ainsi l'acide sylvique $C^{20}H^{20}O^2$ de Siewert, Maly, Liebermann et Haller. L'action de l'air se prolongeant, cet acide subit à son tour une oxydation analogue portant sur un autre de ses groupes méthyle, tandis que le premier carboxyle est détruit avec élimination de gaz carbonique : ainsi prend naissance l'acide abiétique $C^{19}H^{28}O^2$ de Mach, homologue inférieur de l'acide sylvique. La colophane (américaine) est ainsi, selon la conception de Bruhn, un mélange d'acides sylvique et abiétique, dans lequel l'un ou l'autre de ces acides prédomine suivant la durée de la fusion qu'a subie la colophane, et de la température à laquelle cette fusion a eu lieu; avec ce mélange d'acides, elle contient, en proportion beaucoup plus faible, une matière insaponifiable, qui ne serait autre que du colophène ayant résisté à l'oxydation.

La théorie de Bruhn, si séduisante qu'elle puisse paraître, et bien qu'elle concorde avec un certain nombre d'observations antérieures, contient, comme on le voit, une forte part d'arbitraire; en particulier, lorsqu'elle suppose que les acides de la colophane proviennent de l'oxydation de l'essence de térébenthine (ou d'un produit de sa polymérisation spontanée) au contact de l'air, elle est en désaccord formel avec les résultats obtenus par Dietrich (*Thèse Berne*, 1883, p. 18), qui, en essayant d'oxyder lentement l'essence par l'air ozonisé, n'a pu obtenir aucun acide résinique cristallisé; et surtout avec ceux de Tschirch et Brüning (*Moniteur scientifique*, année 1901, p. 714), qui, par la résinification spontanée de 500 grammes d'essence française abandonnée au contact de l'air, n'ont pu obtenir plus de 0,5 gr. d'un produit acide comparable aux acides de la colophane.

La part accordée à l'arbitraire paraît beaucoup moindre dans un travail tout récent et d'une importance capitale (*Zeit. für angewandte Chemie*, année 1901, p. 1197 et 1221; novembre-décembre 1901), dans lequel W. Fahrion apporte, avec des hypothèses nouvelles, qui constituent une modification notable aux idées actuellement admises sur la nature des composants de la colophane, des faits curieux qui expliquent d'une façon plausible les divergences observées par ses devanciers.

Le travail (1) de Fahrion a porté uniquement sur la colophane d'Amérique; mais il paraît très vraisemblable que les hypothèses qu'il contient et que les méthodes qui s'y trouvent exposées pourront être appliquées avec fruit à l'étude d'autres sortes de colophane. L'idée première qui domine ces recherches est l'analogie, déjà signalée par Cailliot en 1830 (voir plus haut, chap. II), qui existe entre les propriétés de la colophane et celles des acides non saturés de la série grasse, qui ont fait antérieurement l'objet des travaux de l'auteur; le fait fondamental que cette analogie lui suggère, et qui, suivant lui, explique la plupart des anomalies observées dans les recherches antérieures, c'est la facilité avec laquelle la colophane, soit à l'état libre, soit surtout combinée aux alcalis sous forme de savons résineux, fixe l'oxygène de l'air pour donner des produits d'oxydation.

Cette oxydabilité a déjà été mise en évidence par Weger (*Chem. Rev. über die Fett- und Harz-Industrie*, année 1898, p. 237). Par des essais effectués sur un échantillon de colophane américaine préalablement débarrassée, par un séjour de 20 heures à 150°, des constituants volatils qu'elle pouvait contenir, Weger a constaté qu'un long séjour au contact de l'air donne lieu à des accroissements de poids très sensibles, mais variables avec le degré de division de l'échantillon étudié. L'accroissement est de 0,68 % après neuf jours de séjour à 100°, pour un échantillon fondu dans la cavité d'un verre de montre et présentant, par suite, une surface relativement faible; il atteint 1,58 % après trente-trois jours à froid, pour un échantillon disposé, sous forme de fines gouttelettes fondues, à la surface d'une lame de verre; il s'élève à 3,8 % après trente-deux jours à froid, pour une couche mince et étendue provenant de l'évaporation d'une solution éthérée; il dépasse enfin 7,5 % après plusieurs redissolutions dans l'alcool, suivies d'évaporations en couche mince, et 13 % après plusieurs opérations analogues dans l'éther; mais ces derniers résultats méritent moins de confiance que les premiers, car on peut craindre, lorsqu'on fait usage d'un dissolvant, qu'un peu de ce dissolvant ne soit retenu par la colophane, même si la pesée finale de cette matière est précédée d'un séjour de quelques heures à 100°.

Partant de là, Fahrion est conduit à penser que la colophane, en dissolution dans une lessive alcaline, fixe également l'oxygène de l'air, et que ce phénomène explique la variation progressive qu'éprouve son indice de saponification lorsqu'on prolonge la durée de la digestion. Il vérifie, en effet, que cet indice, mesuré au moyen d'une lessive aqueuse demi-normale et après di-

(1) Nous bornons au strict nécessaire, et principalement aux points qui paraissent le plus solidement établis, l'analyse de cet important mémoire, dont nous nous proposons de publier ici même, prochainement, la traduction *in extenso*.

gestion au contact de l'air, va encore en croissant après plusieurs jours de digestion ; tandis qu'il lui suffit de 16 heures pour prendre une valeur invariable et bien déterminée si l'on opère à l'abri de l'air. En conséquence, il institue la méthode de mesure suivante (*loc. cit.*, p. 1201), qui fournit à la fois l'indice d'acide et l'indice de saponification :

« L'échantillon pesé (2,0 à 2,1 gr.) de colophane pulvérisée est dissous dans un mélange de 30 centimètres cubes d'alcool et 20 centimètres cubes d'éther de pétrole ; après addition de phtaléine, on titre aussitôt jusqu'à coloration rouge au moyen d'une lessive aqueuse demi-normale. On continue ensuite à ajouter de cette lessive jusqu'à ce qu'il en ait été employé 20 centimètres cubes en tout ; on laisse reposer pendant 16 heures au moins. On titre enfin l'excès d'alcali, jusqu'à disparition de la coloration rouge, avec une solution chlorhydrique aqueuse demi-normale ».

Il est à remarquer que, dans de telles mesures, on ne peut obtenir de résultats constants que si l'on opère sur des échantillons extraits d'un même bloc de colophane ; des échantillons différents, provenant d'un même envoi (voir à cet égard Heupel, *Zeit. für angewandte Chemie*, année 1899, p. 171), ou même pris en divers points d'un même baril, fournissent en général des constantes différentes. On verra plus loin comment les faits observés par Fahrion permettent d'expliquer ces différences de composition. Quoi qu'il en soit, ses mesures, faites sur des fragments d'un seul et même morceau de colophane, ont donné les résultats très concordants qui suivent :

Indice d'acide	de 170,0 à 170,3	Moyenne : 170,2
Indice de saponification	de 177,5 à 178,2	Moyenne : 177,9

L'indice d'éther de cet échantillon de colophane est donc de 7,7.

Les produits d'oxydation que fournit la colophane au contact de l'air, soit à l'état sec, soit en solution alcaline, ne sont pas constitués par des acides volatils : c'est ce que Fahrion vérifie par une expérience directe sur une solution alcaline de colophane chauffée pendant 8 jours en vase ouvert. Par analogie avec les faits observés par lui-même (*Zeit. für angewandte Chemie*, année 1891, p. 175 et 540) sur les acides gras non saturés, il est amené à penser que ces produits d'oxydation peuvent être des matières insolubles dans l'éther de pétrole. Il vérifie, en effet, que la proportion de matière insoluble dans l'éther de pétrole contenue dans une colophane donnée est fortement accrue par un long séjour à l'air : cette proportion, qui n'est que de 3,0 % pour la colophane employée dans ses expériences, s'élève jusqu'à 14 % par l'action prolongée de l'air dans des conditions variées.

Fahrion est ainsi conduit, comme avant lui Henriques, à distinguer parmi les composants de la colophane les produits d'oxydation, insolubles dans l'éther de pétrole, et les acides résiniques non oxydés (acides normaux de Henriques), solubles dans cet éther ; poursuivant l'étude de cette dernière fraction, il appelle indice d'acide interne et indice de saponification interne l'indice d'acide et l'indice de saponification de la partie soluble dans l'éther de pétrole. La mesure de ces deux indices s'effectue en épuisant à froid, par l'éther de pétrole, un échantillon pesé (2,0 à 2,1 gr.) de colophane, additionnant d'alcool la dissolution obtenue, et opérant sur cette solution comme il a été dit plus haut. Elle devrait donner, pour les deux indices, deux nombres égaux, si, comme le pense Henriques, les acides normaux n'ont pas d'indice d'éther : Fahrion trouve cependant, pour l'échantillon de colophane qui a servi à ses recherches, des nombres un peu différents :

Indice d'acide interne.	de 162,6 à 162,9	Moyenne : 162,7
Indice de saponification interne	de 164,0 à 164,7	Moyenne : 164,3

Il existe donc un indice d'éther interne, dont la valeur est de 1,6. La majeure partie de l'indice d'éther total (7,7) est bien fournie par la fraction insoluble dans l'éther de pétrole ; mais la fraction soluble n'en est pas complètement exempte. Henriques avait déjà observé cette anomalie et l'expliquait par l'entraînement, dans la solution étherée, d'une petite quantité d'acides insolubles ; Fahrion préfère y voir la preuve de l'existence d'une petite quantité d'un anhydride d'acide, soluble dans l'éther de pétrole.

Le dosage de cet anhydride se fera, en même temps que celui de la matière insaponifiable soluble dans l'éther de pétrole, en épuisant par cet éther les solutions neutres résultant de la mesure de l'indice d'acide et de l'indice de saponification, évaporant à froid les extraits étherés, et pesant le résidu de ces évaporations. Dans le premier cas, l'extraction étant faite après neutralisation, on obtiendra ainsi le poids total de la matière insaponifiable et de l'anhydride ; dans le second cas, l'extraction étant faite après saponification, on aura le poids de la matière insaponifiable seule : de ces deux résultats, on déduira aisément le poids de l'anhydride. Les mêmes quantités peuvent être obtenues par différence, en dosant les acides résiniques existant dans les liqueurs résiduelles de ces deux extractions. Par cette méthode indirecte, qu'il considère comme plus exacte que la première, Fahrion trouve, pour l'échantillon de colophane étudié, 5,1 % de

matière insaponifiable et 0,9 % d'anhydride ; de sorte que la composition immédiate de cet échantillon est représentée par le tableau suivant :

Produits d'oxydation insolubles dans l'éther de pétrole	3,0 %
Acides résiniques normaux, solubles dans l'éther de pétrole	91,0 »
Matière insaponifiable, soluble dans l'éther de pétrole.	5,1 »
Anhydride, soluble dans l'éther de pétrole.	0,9 »

Cette composition une fois établie, Fahrion s'occupe d'identifier ces diverses fractions.

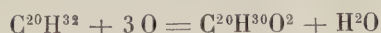
En ce qui concerne, tout d'abord, les acides résiniques normaux, il estime, d'après les rendements très élevés (jusqu'à 96 %) obtenus par Mach dans ses préparations d'acide abiétique cristallisé brut à partir de la colophane américaine, que cette fraction doit être constituée par un acide unique. Cet acide n'est évidemment autre que l'acide abiétique de Maly et de Mach ; il est probablement identique aussi à l'acide sylvique de Unverdorben, Trommsdorf, Rose et Siewert : Fahrion préfère le désigner par le nom d'acide sylvique.

Le poids moléculaire de cet acide peut être évalué au moyen des données indiquées ci-dessus : 1° par l'indice d'acide interne (162,7) fourni par l'échantillon étudié, contenant 91,0 % d'acide sylvique réel ; 2° par son indice de saponification, interne (164,3), qui diffère du précédent par suite de la présence d'un peu d'anhydride, et par suite correspond à 91,9 % d'acide réel. Fahrion obtient ainsi les valeurs concordantes 314,6 et 313,2. Ces nombres sont plus voisins de celui (302,3) qu'exige la formule $C^{20}H^{30}O^2$ adoptée depuis Trommsdorf pour l'acide sylvique, que de celui (288,3) qu'exige la formule $C^{19}H^{28}O^2$ admise pour l'acide abiétique depuis les recherches de Mach.

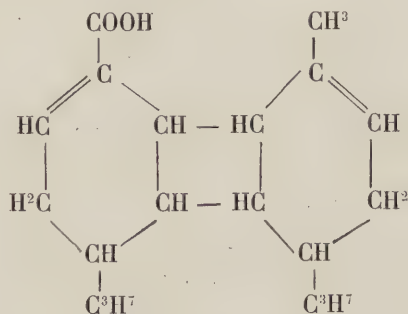
D'ailleurs, les 19 déterminations de poids moléculaire faites par Mach pour l'acide abiétique fournissent comme valeur moyenne le nombre 301, qui s'accorde beaucoup mieux avec la formule de Trommsdorf qu'avec celle de Mach.

Enfin les analyses élémentaires de l'acide abiétique, faites très soigneusement par Mach, et qui l'ont conduit à rejeter la formule de Trommsdorf et à adopter la formule $C^{19}H^{28}O^2$, ont été faites sur un produit qui, selon toute vraisemblance, était partiellement oxydé par le contact de l'air, et par suite ont dû lui donner, pour le carbone et l'hydrogène, des nombres un peu inférieurs à la réalité. Si l'on suppose que l'acide analysé par Mach contenait 0,8 % d'oxygène, et que l'on corrige en conséquence ses résultats analytiques, on trouve des nombres concordant parfaitement avec la formule de Trommsdorf. Il en est de même si l'on fait subir une correction analogue aux nombres qu'il a obtenus dans l'analyse de l'abiétate acide de potassium.

Pour toutes ces raisons, auxquelles il n'ajoute malheureusement aucune preuve directe (comme par exemple de nouvelles analyses élémentaires faites sur de l'acide sylvique préparé par le procédé de Mach, purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole, et desséché à chaud dans un courant de gaz inerte), Fahrion estime que l'acide sylvique doit être représenté par la formule de Trommsdorf, $C^{20}H^{30}O^2$, formule qui rattache étroitement cet acide aux terpènes, et permet de le considérer comme un produit d'oxydation du colophène :



En ce qui concerne la constitution de cet acide, il admet comme très probable la formule adoptée implicitement par Bischoff et Nastvogel :



L'acide sylvique existe dans la colophane (américaine), non sous forme cristallisée, mais à l'état amorphe, avec un point de fusion (99°-100°) très inférieur à celui de l'acide cristallisé (environ 150°). Fahrion admet que ces deux formes de l'acide sylvique diffèrent l'une de l'autre par une transposition moléculaire : la formule ci-dessus serait celle de l'acide amorphe, l'acide cristallisé étant représenté par un schéma analogue, mais où la double liaison serait moins voisine

du groupe carboxyle. La transformation de l'acide amorphe en acide cristallisé se faisant par les procédés connus (Procédé de Unverdorben, action de l'alcool aqueux ; procédé de Flückiger, action du gaz chlorhydrique), la transformation inverse se produit sous l'action de la chaleur. C'est ainsi qu'un échantillon d'acide cristallisé, purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole, et maintenu pendant 6 heures à 160°-180°, a été transformé en un produit fondu, rouge foncé, contenant 34,6 % de produits d'oxydation insolubles dans l'éther de pétrole, et 4,7 % de matière insaponifiable ; le reste se déposait de la solution étherée sous forme d'un produit en majeure partie amorphe, encore liquide à 110°, avec quelques cristaux restant parfaitement solides à cette température.

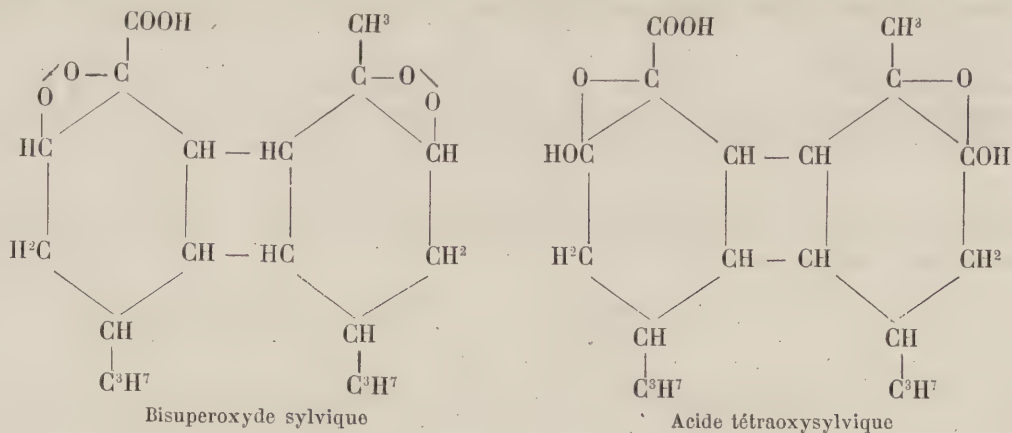
Examinons maintenant avec Fahrion quelle peut être la nature des produits, insolubles dans l'éther de pétrole, que fournit l'oxydation spontanée de l'acide sylvique au contact de l'air. Il résulte des faits observés par Weger (*Chem. Rev. über die Fett-und Harz-Industrie*, année 1898, p. 213) dans l'oxydation de l'huile de lin, et par Engler (*Berichte*, t. XXX, p. 1669, 1897 ; et t. XXXIII, p. 1098 et 1101, 1900) dans celle du térébenthène, de l'hexylène, de la triéthylphosphine, etc., que lorsque des combinaisons non saturées, comportant des doubles liaisons, sont le siège d'une oxydation spontanée, elles peuvent fixer jusqu'à deux atomes d'oxygène par double liaison, en donnant naissance à des superoxydes ; la moitié de l'oxygène ainsi fixé peut ensuite, par l'effet d'une transposition moléculaire, former des groupes hydroxyles et conduire ainsi à des corps à fonction phénolique. Appliquant ces principes au cas de l'acide sylvique, Fahrion est amené à penser que ce corps, contenant deux doubles liaisons, fournit au contact de l'air, par suite de la rupture successive de ces deux doubles liaisons, les superoxydes



auxquels il donne les noms de superoxyde sylvique et de bisuperoxyde sylvique. Ces superoxydes constitueraient les produits d'oxydation, insolubles dans l'éther de pétrole, dont il a été question plus haut ; mais ils seraient capables de subir, sous l'action de la chaleur ou sous celle des alcalis, une transposition moléculaire fournissant des acides-phénols de même formule brute, mais solubles dans l'éther de pétrole, l'acide dioxysylvique et l'acide tétraoxysylvique



La constitution de ces deux sortes de corps serait représentée par les formules suivantes



C'est aux acides oxysylviques, solubles dans l'éther de pétrole et à poids moléculaires (334,3 et 366,3) plus élevés que celui de l'acide sylvique (302,3), qu'il faudrait attribuer les poids moléculaires trop forts (314,6 et 313,2) trouvés pour l'acide sylvique à partir de l'indice d'acide interne et de l'indice de saponification interne de la colophane ; une expérience dans laquelle Fahrion, chauffant à 140°-150° pendant 2 heures de l'acide sylvique cristallisé, a obtenu un abaissement notable de l'indice de saponification interne (161,1 au lieu de 181,9), correspondant à une élévation analogue du poids moléculaire (310,1 au lieu de 301,6), montre que la chaleur transforme en acides oxysylviques les superoxydes formés par oxydation. Les superoxydes et les acides oxysylviques existeraient donc ainsi normalement dans la colophane, par le fait de l'oxydation et du chauffage qu'elle a subis lors de la distillation de la gemme, en proportion variable avec les conditions de température et de durée dans lesquelles cette distillation a été effectuée ;

par là s'expliqueraient les différences que l'on observe dans la composition d'échantillons différents de colophane.

Pour rechercher le rôle que joue chacune de ces deux catégories de corps en ce qui concerne l'existence d'un indice d'éther dans la colophane, Fahrion étudie, au point de vue de leur indice d'acide et de leur indice de saponification, des corps dont la constitution connue se rapproche de celle qu'il attribue aux acides oxysylviques et aux superoxydes sylviques : comparativement avec les premiers, il étudie divers phénols et acides-phénols ; comparativement avec les superoxydes, la quinone, qui présente comme eux un groupe de deux atomes d'oxygène directement reliés l'un à l'autre.

Les phénols donnent des indices d'acide très faibles, et des indices de saponification généralement nuls, si l'on opère la digestion à l'abri de l'air. Les diphénols donnent des résultats analogues : l'hypothèse de Tschirch, suivant laquelle les acides résiniques ne contiendraient pas de groupes carboxyle et seraient des diphénols, ne saurait donc être tenue pour exacte. Les acides phénols donnent des indices d'acide peu supérieurs à ceux qu'exige la saturation de leur groupe carboxyle, et des indices de saponification à peu près égaux aux précédents si l'on opère à l'abri de l'air. Enfin il en est de même pour des corps encore plus voisins des acides oxysylviques, pour des acides-phénols hydrogénés comme l'acide quinique $C^6H_4(OH)^4.COOH$. Fahrion conclut de ces résultats que ce ne sont pas les acides oxysylviques qui donnent lieu à l'indice d'éther interne observé pour la colophane, mais seulement l'anhydride. Cet anhydride pourrait d'ailleurs être précisément l'anhydride isosylvique obtenu par Bischoff et Nastvogel par distillation sèche de la colophane dans le vide.

Quant à la quinone, ses solutions alcalines sont trop colorées et trop facilement décomposables pour que sa titration ou sa saponification aient pu être effectuées. Fahrion ne peut que comparer cette décomposition à celle qui a été observée par Henriques dans la saponification chaude de la portion insoluble dans l'éther de pétrole (voir plus haut). Malgré cette absence de preuves directes, il explique l'indice d'éther dû à la partie de la colophane insoluble dans l'éther de pétrole, c'est-à-dire aux superoxydes, en admettant que ces superoxydes sont capables de fixer par saponification, sous une forme qui reste à déterminer, plus d'alcali que n'en exige la saturation de leur groupe carboxyle.

Fahrion conclut enfin, d'une série d'expériences qu'il serait trop long d'exposer ici en détail, que les acides oxysylviques, solubles dans l'éther de pétrole, ne sont pas les produits finaux de l'oxydation spontanée de la colophane. L'acide dioxysylvique possède, en effet, une tendance marquée à fixer encore une nouvelle molécule d'oxygène, pour donner de nouveau un superoxyde insoluble dans l'éther de pétrole ; l'acide tétraoxysylvique donne de même, avec élimination d'eau, des combinaisons insolubles dans l'éther de pétrole, et dont la nature n'a point été encore élucidée. Enfin ces réactions d'oxydation sont accompagnées de réactions secondaires, de décompositions, dont les produits sont principalement des substances solubles dans l'éther de pétrole, neutres, insaponifiables, partiellement volatiles sous l'action de la chaleur, et qui constituent la matière insaponifiable contenue dans la colophane.

Tel est le résumé des travaux chimiques effectués depuis un siècle sur la colophane. On voit qu'ils sont encore loin d'apporter une solution définitive aux divers problèmes que soulève l'étude de cette matière. En ce qui concerne la colophane américaine, plusieurs des hypothèses de Fahrion demanderaient encore de nouvelles recherches avant de pouvoir être considérées comme entièrement démontrées ; il y aura lieu également d'examiner dans quelle mesure elles s'accorderont avec les résultats des travaux que Tschirch, selon toute apparence, poursuit en ce moment sur la térébenthine du *Pinus Palustris* et des autres pins à résine des Etats-Unis.

Pour la colophane landaise, il y aura lieu d'appliquer à son étude les méthodes instituées par Fahrion ; de voir si des phénomènes d'oxydation, analogues à ceux que fournit la colophane américaine, ne pourraient suffire à expliquer les transformations si curieuses de l'acide pimérique, observées autrefois par Laurent ; de voir enfin si la complication relative des résultats obtenus par Tschirch et Brüning dans l'étude de la térébenthine de Bordeaux ne pourrait être la conséquence de ce fait que, soit dans leur méthode d'extraction des acides résiniques, soit dans la dessiccation de ces acides, ces auteurs ne paraissent avoir pris aucune précaution contre l'action oxydante de l'air.

ÉCLAIRAGE

Sur la lumière par incandescence à l'acétylène et la carburation de l'acétylène.

Par M. le Dr N. Caro.

(Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, vol. XLIV, p. 824.)

Il paraît étrange, à première vue, que l'acétylène ait été employé relativement si tard à la production de la lumière par incandescence.

Fait d'autant plus étrange que c'est précisément cet emploi-là qui a constitué pour le gaz de houille l'époque d'un développement inespéré, et que c'est l'introduction de la lumière par incandescence qui a rendu possibles certaines industries, comme celles du gaz à l'eau et du gaz d'air. La cause de ce fait est due à ce que la flamme de l'acétylène même est éminemment belle et claire ; de plus, l'économie de lumière qui résulte de l'emploi de l'acétylène dans des brûleurs ouverts est satisfaisante. Ce n'est que la lutte que l'acétylène avait à soutenir qui a forcé les acétylénistes à tirer le plus fort effet lumineux possible de la matière qu'ils avaient à leur disposition, fût-ce même aux dépens de la beauté de la flamme.

Les efforts, isolés jusqu'à ces derniers temps, faits en vue d'employer le gaz acétylène à l'éclairage par incandescence, ont fait de grands progrès pendant l'année dernière. La lumière de l'acétylène est entrée en lice avec les moyens d'éclairage existants. Les difficultés à vaincre consistent dans l'explosibilité d'un mélange d'acétylène et d'air, ainsi que dans la propriété de l'acétylène de se décomposer assez facilement à haute température.

On sait que l'acétylène forme avec l'air, dans de larges limites, des mélanges explosifs, et la limite d'explosion inférieure est de 2,8 %, la limite supérieure étant de 65,5 %. Il faut encore ajouter à ceci le fait qu'avec la plupart des mélanges, l'explosion, provoquée en un point, par inflammation, échauffement, etc., se propage à travers toute la masse, avec la plus grande rapidité, ce qui, dans l'emploi de ces mélanges à l'éclairage par incandescence, se manifeste par le retour continu de la flamme.

La température de décomposition du mélange d'acétylène et d'air est située à environ 480°. Comme la flamme de l'acétylène a une température de combustion élevée et que l'acétylène possède une forte chaleur de combustion, il est évident que le brûleur s'échauffe fortement. Mais cet échauffement détermine, d'une part, par suite du retour de la flamme, le mauvais fonctionnement du brûleur, et, d'autre part, l'obstruction de l'ouverture destinée au passage du gaz. Car l'acétylène produit, en se décomposant, des produits goudronneux et des particules de suie, causes de ces obstructions.

De tous ces inconvénients, le principal est dû à la tendance qu'a le brûleur de baisser, l'emploi de mélanges d'air et d'acétylène, qui ne propagent pas l'inflammation provoquée en un point, étant peu économique. On ne peut avoir recours à des mélanges contenant plus de 65 % d'acétylène, parce qu'il ne donnent pas une flamme bleue, et les mélanges à moins de 2,8 % d'acétylène ne brûlent point.

On avait proposé, pour empêcher le retour de la flamme, de laisser partir le gaz sur une forte pression. On obtiendrait, de cette manière, une vitesse d'écoulement plus rapide que la vitesse de propagation de l'inflammation. Mais il a été constaté que les brûleurs, construits pour pouvoir supporter une pression de 500 millimètres, ne fonctionnent pas bien, car, la pression augmentant, il y a toujours entraînement d'une quantité d'air plus ou moins grande, et on a obtenu des mélanges gazeux dont la vitesse d'inflammation était toujours supérieure à la vitesse d'écoulement.

Un autre système de brûleurs a été trouvé plus avantageux. Ce système repose sur l'observation faite par Le Chatelier, à propos de la vitesse de propagation d'explosions dans des mélanges d'acétylène et d'air. Le Chatelier a trouvé que les explosions de mélanges d'air et d'acétylène dans des tubes se produisent d'autant plus lentement que le diamètre des tubes est plus petit. La diminution de la vitesse d'explosion détermine que les limites d'explosion, inférieure et supérieure, se rapprochent d'autant plus que le diamètre est plus petit. En d'autres termes, plus le diamètre des tubes est petit, plus les limites sont étroites, limites entre lesquelles un mélange d'acétylène et d'air devient explosible. Le Chatelier a trouvé les chiffres suivants réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

Diamètre du tube en millimètres	Limite d'explosion		Diamètre du tube en millimètres	Limite d'explosion	
	inférieure %/ d'acétylène	supérieure %/ d'acétylène		inférieure %/ d'acétylène	supérieure %/ d'acétylène
40	2,9	64	4	4,5	25
30	3,1	62	2	5,0	15
20	3,5	55	0,8	7,7	10
6	4,0	40	0,5	0,0	0

Cette observation fait qu'il est possible un diamètre déterminé, des mélanges d'acétylène explosibles, des brûleurs dans lesquels se forment, pour le retour de la flamme. Dans les brûleurs actuellement en usage, ce principe est généralement appliqué, et cela en combinaison avec le phénomène dont il a été question plus haut, à savoir que l'explosion d'un mélange explosible d'air et de gaz ne se propage pas lorsque la vitesse d'écoulement est plus grande que la vitesse d'inflammation. On emploie, dans les brûleurs, des tubes mélangeurs relativement étroits, les brûleurs fonctionnent sous une pression assez forte, et de cette manière on empêche le retour de la flamme.

Le premier brûleur dans lequel on a appliqué, sans le savoir peut-être, le principe de Le Chatelier, est le brûleur de Weber. Il consiste en un tube de combustion assez large, dans lequel s'engage un second tube, de manière que ce second tube rétréci serve de tube mélangeur. Je ne peux rien dire sur le fonctionnement de ce brûleur, n'ayant pu m'en procurer un exemplaire.

Le brûleur de la « Allgemeine Karbid-und Acetylenesellschaft » présente une chambre placée dans un bout de tube élargi. Le mélange de gaz et d'air forme, à la partie supérieure, une flamme destinée à porter le manchon à l'incandescence. Dans ces brûleurs, le principe de Le Chatelier est appliqué d'une façon fort originale. Pour ne pas rendre la flamme inutilement petite, tout en empêchant le retour, les tubes de combustion ne sont pas rétrécis entièrement, mais seulement en un point, de sorte qu'on obtient l'effet d'une flamme pleine et le tube étroit, nécessaire pour empêcher le retour de la flamme.

Le brûleur de la « Hera-Prometheus Aktiengesellschaft » ne se distingue du brûleur précédent que par l'arrangement des ouvertures destinées au passage de l'air, pour le reste, il ne présente aucune particularité caractéristique.

Le brûleur de Günter (Vienne) possède une chambre conique élargie, pour le mélange d'acétylène et d'air. L'apport d'air se fait par des fentes, pratiquées à la partie inférieure de la chambre. Sous ces fentes, se trouve un disque d'arrêt à vis. En montant ou descendant celle-ci, on peut régler le courant d'air.

Dans le brûleur « Sirius » de la Compagnie française de l'Acétylène dissous, le principe de Le Chatelier est appliqué d'une manière un peu modifiée. Ici, le mélange de gaz et d'air a lieu dans une chambre élargie du sommet du brûleur, sommet qui est pourvu de quelques tubes très étroits, par lesquels s'écoule le mélange combustible ; leur faible diamètre ne permet pas le retour de la flamme.

Les manchons utilisés dans tous ces systèmes sont les manchons ordinaires ; ce n'est que le brûleur de Günter qui nécessite un manchon spécial, se distinguant par une solidité plus grande, mais il semble qu'il active l'encrassement du brûleur.

Le fonctionnement de ces brûleurs dépend, en très grande partie, de la production d'un mélange gazeux déterminé, oscillant dans des limites très étroites. Il faut que le mélange soit, pour le diamètre du tube, inexposable ou peu explosible, il faut que la vitesse de propagation de l'inflammation soit moindre que la vitesse d'écoulement du gaz. Avec un mélange gazeux exact, les brûleurs fonctionnent d'une manière irréprochable, quelle que soit la pression employée, parce que le mélange gazeux exact est inexposable sous toute pression, pour le diamètre donné. Mais si le mélange n'est obtenu qu'approximativement, le brûleur ne fonctionne bien que lorsque la vitesse d'écoulement est grande, parce que c'est de cette manière seulement qu'on réussit à empêcher le retour de la flamme.

Mais la production du mélange gazeux exact est très difficile à obtenir, car elle dépend essentiellement des dimensions des ouvertures destinées à l'écoulement de l'acétylène et à l'apport de l'air. Or, il est inévitable que des becs, fabriqués en grand, s'écartent plus ou moins du bec type, et la difficulté qu'on rencontre à préparer de bons becs pour l'éclairage par incandescence par l'acétylène est un inconvénient sérieux pour l'emploi de ce gaz au mode d'éclairage en question.

Un autre inconvénient est dû à la construction même du brûleur. Comme il a été rappelé plus haut, le bon fonctionnement des brûleurs destinés à l'éclairage par incandescence à l'acétylène repose sur la production d'un mélange gazeux déterminé, qui ne soit pas explosible dans le tube de combustion d'un diamètre donné. Pour obtenir ce mélange gazeux, l'acétylène doit sortir avec une certaine pression, c'est-à-dire avec une certaine vitesse, et l'air aussi doit être amené avec une certaine vitesse. Or, il est évident que ces vitesses respectives ne se manifestent que lorsque le bec brûle, lorsque, en d'autres termes, les gaz chauds atteignent un courant fixe et, partant, une vitesse constante. Si cet état n'est pas atteint, comme cela arrive, par exemple, au moment de l'inflammation, il y a formation d'un mélange gazeux, explosible même pour le diamètre donné. Il en résulte que l'inflammation est accompagnée d'une explosion.

Au moment de l'extinction également, le mélange de gaz et d'air subit une modification, au point de vue de sa composition ; il se forme un mélange explosif, et la flamme ne s'éteint que lorsqu'elle est retournée. L'explosion, se produisant au moment de l'inflammation et de l'extinction, exerce une influence très désavantageuse. Ces petites explosions sont accompagnées d'un choc, qui compromet la solidité du manchon ; de plus, il y a formation, dans la chambre destinée au mélange, de petites quantités de suie et de goudron qui bouchent souvent les fines ouvertures.

Un troisième inconvénient consiste en ce qu'on est forcé de donner, dans les brûleurs destinés à l'éclairage par incandescence à l'acétylène, aux manchons, une position latérale. Ceci nécessite l'emploi de supports métalliques, qui se déforment facilement, grâce à la haute température, et déterminent la mise hors d'usage du manchon.

Tous ces inconvénients sont d'autant plus sérieux qu'ils sont dus à la construction même des brûleurs, ce qui fait qu'on ne peut guère les éliminer complètement. Je suis cependant certain qu'on trouvera, dans un avenir plus ou moins prochain, un brûleur ne présentant pas ces désavantages.

Les mesures faites avec les brûleurs à incandescence par l'acétylène ont montré que le maximum

d'éclairement n'est obtenu qu'après 20 heures de fonctionnement, ce qui est dû à ce que les manchons usités n'ont pas une forme correspondant à la flamme. Ces mesures ont prouvé également que l'épuration de l'acétylène joue un rôle très important.

Avec l'acétylène brut ou imparfaitement épuré, il y a formation, au bout de peu de temps, quelquefois même après 23 heures, à la surface des manchons, de taches, qui constituent très vite des trous. Les impuretés de l'acétylène, notamment le phosphore, se combinent avec les matières qui entrent dans la composition des manchons, et donnent naissance à des combinaisons fusibles qui déterminent la destruction immédiate du manchon.

L'éclairage moderne par incandescence au gaz repose sur le fait qu'un corps solide, placé dans la flamme incolore, devient incandescent, en émettant des rayons lumineux. La température de la flamme d'acétylène est très élevée. La flamme d'acétylène ordinaire a une température d'environ 1650° C; un mélange de 7,4 % d'acétylène et d'air donne une flamme de 2420° C, un mélange de 12,9 % d'acétylène une flamme de 2260° C, et un mélange contenant 17,37 % d'acétylène une flamme de 2100° C. Parmi les brûleurs à acétylène employés, ceux de la « Allgemeine Karbid und Acetylen-Gesellschaft » donnent une flamme de 1700° C., les brûleurs « Hera » ont une flamme de 1720° C. et ceux de Guntner de 1860° C.

Au point de vue de la température naturelle de la flamme, l'acétylène se présente sous des aspects très favorables; mais le problème n'est pas encore résolu, en ce qui concerne l'augmentation artificielle de cette température, par l'emploi de manchons appropriés (catalyse). Les mélanges composés de 99 % d'oxyde de thorium et de 1 % de cérium, tels qu'ils sont employés pour l'éclairage par incandescence ou gaz de houille, ne donnent pas, avec l'acétylène, le maximum d'intensité lumineuse. Cet effet ne sera obtenu qu'avec des manchons ayant une composition autre, renfermant, le cas échéant, d'autres oxydes.

On ne peut certes pas nier que l'éclairage par incandescence à l'acétylène a fait des progrès, mais ce problème n'est pas encore entièrement résolu, car il y a encore bien des difficultés à surmonter.

Je vais aborder maintenant la description des essais faits avec de l'acétylène carburé, produit suivant le procédé de Heil, à Francfort-sur-le-Mein. D'après ce procédé, l'acétylène, avant d'être employé, est saturé de vapeurs d'éther, de pétrole, de benzène, de benzol, d'alcool, etc. Les essais dont il va être question sont uniquement portés sur un gaz obtenu par carburation de l'acétylène avec de la benzine.

Suivant la pression employée, on obtient, en carburant l'acétylène dans un carburateur de construction très simple, des gaz mixtes ayant la composition suivante :

1 100 litres d'acétylène absorbent en moyenne 125 grammes de benzine et fournissent 150 litres de gaz mixte;

2 200 litres d'acétylène absorbent en moyenne 250 grammes de benzine et fournissent 200 litres de gaz mixte.

Le gaz n° 1 est donc composé de 66,6 % d'acétylène et de 33,4 % de vapeur de benzine; le gaz n° 2 est constitué par 50 % d'acétylène et 50 % de vapeur de benzine. Ces gaz ont servi à une série d'essais dont voici les résultats.

1. Les limites d'explosion de ces gaz ont été déterminées, et cela d'après le procédé employé par Kubierschky (1) pour les mélanges explosifs. Les valeurs trouvées sont réunies dans le tableau suivant.

TABLEAU II
LIMITE D'EXPLOSION AVEC L'AIR

	inférieure (2) (% de gaz combustible)	inférieure (3) (% de gaz combustible)	supérieure (3) (% de gaz combustible)	(% de gaz combustible)
Oxyde de carbone	16,0	16,5	74,95	58,4
Hydrogène	10,0	9,45	66,4	57,0
Gaz à l'eau	—	12,4	66,75	54,3
Gaz d'éclairage	8,1	7,9	19,1	11,2
Ethylène	—	4,1	14,6	10,5
Méthane	6,0	6,1	12,8	6,7
Benzol	1,5	2,65	6,5	3,9
Benzine	—	2,4	4,9	2,5
Acétylène	2,8	3,35	52,3 (65) (2)	49,0 (62) (2)
Acétylène carburé I	—	5,4 (4)	10,2 (2)	4,8
Acétylène carburé II	—	4,8 (4)	9,2 (2)	4,4

2. Le pouvoir calorifique de l'acétylène carburé a été déterminé à l'aide du calorimètre de Junker, et il a été trouvé : 16 610 calories pour le gaz n° 1, et 18 640 calories pour le gaz n° 2.

Le tableau IV montre les essais comparatifs faits avec une série de gaz utilisés pour l'éclairage. On y voit que l'acétylène carburé a un pouvoir calorifique trois fois et demie aussi considérable que le gaz d'éclairage, et de 30 % supérieur à celui de l'acétylène.

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1901, p. 129.

(2) D'après Le Chatelier.

(3) D'après Eitner-Trautwein, dans un tube de 19 millimètres de diamètre.

(4) D'après Caro.

TABLEAU III

	Pouvoir calorifique par mètre cube	Prix par mètre cube	Prix par 1000 calories	Consommation par bougie (lumière par incandescence)	Pouvoir éclairant des sources de lumière ordinaire	Prix	A titre de comparaison : Prix de 30 bougies.
	Calories	Pfennigs	Pfennigs	Litres	Bougies	Pfennigs	Pfennigs
Gaz à l'eau (2)	2500	10	4	1,8	50-100	0,9-1,8	0,54
Gaz d'air (3)	2870	9,8	3,4	2,5	50	1,25	0,74
Gaz d'éclairage	5000	10	2	—	—	—	—
» »	»	15	3	1,7	70	1,8	0,77
» »	»	20	4	»	—	2,4	1,03
Gaz d'air (4)	12700	36,2	2,9	0,77	—	—	1,04
Acétylène	14000	80 (150) (5)	5,7 (10,7)	0,3	30-50	0,72-1,35 (1,35-1,73)	0,72 (1,35)
Acétylène carburé I.	16610	78,3 (125)	4,7 (7,5)	0,32	—	—	0,75 (1,20)
» » II	18640	77,5 (113)	4,2 (6,1)	0,34	—	—	0,75 (1,20)

3. La température d'inflammation de l'acétylène a été trouvée être de 582° et celle du gaz d'éclairage de 600° environ.

4. La détermination de la vitesse d'explosion d'un mélange d'acétylène carburé et d'air n'a pu être faite avec exactitude ; cette vitesse n'a pu être déterminée qu'empiriquement, par observation, dans un tube de 10 mètres de longueur. D'une manière approximative, elle était de 3,8 m. par seconde, avec un mélange composé de 8 % d'acétylène et de 92 % d'air, soit les trois quarts de la vitesse de l'acétylène pur, telle qu'elle a été déterminée par Le Chatelier, c'est-à-dire 0,18 m. par seconde pour un mélange de 2,9 % de gaz avec l'air, 5 mètres pour un mélange de 8 % d'acétylène avec l'air et 10 mètres pour un mélange de 10 % d'acétylène avec l'air.

5. La température d'une flamme ordinaire de l'acétylène carburé a été trouvée être de 1600°, celle de la flamme d'un brûleur de Bunsen de 1650° ; cependant, la quantité d'air employée n'a pas été mesurée.

6. La mesure de la flamme de l'acétylène carburé a donné les résultats suivants : consommation de 0,8 à 1 litre par bougie et par heure dans un brûleur ouvert de 10 litres, de 0,34 à 0,36 lit., avec un brûleur à lumière par incandescence.

7. Des essais plus complets ont été faits, pour voir la manière dont se comporte l'acétylène, en se refroidissant. Ces essais poursuivaient un but double. En premier lieu, il s'agissait de déterminer la quantité de vapeur de benzine qui se sépare par le refroidissement ; en second lieu, il était intéressant de voir quel est le gaz qui prend ainsi naissance, c'est-à-dire quelles sont les propriétés photométriques et calorifiques d'un gaz refroidi. C'est pourquoi l'essai a été fait de la manière suivante :

L'acétylène, provenant d'un générateur, traversait d'abord un épurateur, ensuite successivement un compteur, un carburateur taré, un second compteur, et finalement un appareil destiné à refroidir le gaz. Ce dernier consistait en une spirale en verre à 20 spires environ ; il était placé dans un récipient refroidisseur.

L'extrémité inférieure de la spirale s'engageait dans un petit ballon à deux tubuleurs, ballon qui était placé dans un gobelet ouvert, refroidi à la même température que la spirale. C'est ici que s'accumulait la benzine, tandis que le gaz était dirigé sur le brûleur du calorimètre ou celui du photomètre.

Le premier compteur indiquait, en litres, l'acétylène consommé ; le second compteur enregistrait la quantité de gaz mixte produit, la différence de poids du carburateur montrait, en grammes, la quantité de benzine employée, et la différence de poids du petit ballon condensateur permettait de voir la quantité, en grammes, de la benzine qui était éliminée. Le volume du gaz, après séparation de la benzine, a été calculé d'après la quantité de benzine éliminée. La vitesse du courant de gaz était de 15-20 litres par heure, avec une pression de 100 millimètres. L'essai a été conduit de telle manière que tout d'abord le serpentín et le petit ballon condensateur n'ont pas été refroidis.

Les différents essais faits ont montré qu'en se refroidissant, l'acétylène carburé abandonne une grande quantité de la benzine qu'il avait absorbée. Le gaz formé à la suite du refroidissement était de qualité inférieure, au point de vue de ses effets calorimétriques, mais de qualité supérieure, sous le rapport de ses propriétés photométriques, acquérant, dans les deux cas, de plus en plus la nature de gaz acétylène pur.

Pour étudier, de plus près encore, les cas qui peuvent se présenter dans la pratique courante, on a déterminé la manière dont se comporte l'acétylène à la carburation à basse température. Dans ce but, le carburateur a été entouré de glace, et il a été constaté que : en carburant à 0°, on obtient un gaz qui renferme moins de benzine que le gaz carburé à haute température, et refroidi ensuite à 0°. A mesure que la température de carburation descend, les effets calorimétriques diminuent.

(1) Calculé d'après les données de Caro et d'autres.

(2) D'après les données de Strache ; *Journ. Gasbel. u. Wasservers*, 1901, n° 25 et suiv., et en admettant que 1 mètre cube coûte 10 pfennigs.

(3) D'après Wedding ; *Journ. Gasbel. u. Wasservers*, 1901, n° 31, p. 572.

(4) Calculé d'après les données de Caro.

(5) Les chiffres placés entre parenthèses indiquent le prix de l'acétylène provenant d'usines centrales.

L'acétylène carburé se distingue par les limites d'explosion beaucoup plus étroites de son mélange avec l'air et par sa forte chaleur de combustion. Ces deux propriétés rendent le gaz éminemment favorable à l'éclairage par incandescence, au chauffage et à l'alimentation de moteurs. Au point de vue de son emploi à l'éclairage par incandescence, il présente sur l'acétylène pur l'avantage que la flamme ne retourne jamais. On peut avoir recours aux becs Auer ordinaires, on peut rendre la flamme très petite, on peut opérer à haute ou à basse pression. Il ne se produit point d'explosion, qu'on allume la flamme, qu'on l'éteigne ou que la pression diminue. Comme les effets photométriques sont excellents, en vertu de la haute température de combustion, l'acétylène carburé présente, au point de vue de la commodité, un grand avantage sur l'éclairage par incandescence à l'acétylène pur. Le faible pouvoir explosif de l'acétylène carburé fait qu'on peut employer ce gaz aussi bien avec des brûleurs très grands qu'avec des brûleurs fort petits, de même qu'avec des brûleurs intensifs à tirage renforcé.

Au point de vue du chauffage également, le faible pouvoir explosif de l'acétylène carburé présente une grande importance. On peut employer, en les modifiant légèrement, les fourneaux à gaz de houille ordinaires, brûlant avec une flamme bleue. On peut rendre alors la flamme aussi petite que l'on désire; et l'explosion et la production d'un nuage de suie si désagréable n'ont pas lieu, comme cela se manifeste avec les fourneaux à acétylène pur. A ces avantages, il faut ajouter le pouvoir de chauffe de 30 % supérieur de l'acétylène carburé et la haute température de la flamme, qui ne le cède presque en rien à celle de la flamme de l'acétylène pur.

Mais ce qui est particulièrement important, ce sont les propriétés de l'acétylène carburé, au point de vue de son emploi par les moteurs. On sait que, sous ce rapport, l'emploi d'un gaz dépend des facteurs suivants : 1° sa température d'inflammation; 2° sa chaleur de combustion; 3° la vitesse de propagation de l'explosion. Il est désirable que les gaz présentent une haute température d'inflammation, une forte chaleur de combustion et une grande vitesse de propagation de l'explosion, car c'est alors qu'on obtient le plus grand effet utile, avec les moteurs à gaz.

La température d'inflammation de l'acétylène carburé est de 150° environ plus élevée que celle de l'acétylène pur, la chaleur de combustion est de plus de 30 % plus forte et la vitesse de propagation de l'explosion est à peine un peu plus faible. La température de combustion (température de la flamme) est plus faible, et ce fait détermine une consommation plus petite en eau de réfrigération.

Des essais de compression faits avec l'acétylène carburé ont montré qu'il n'y a vraisemblablement pas de séparation de benzine, car le gaz, après la décharge, a la même composition qu'avant la compression.

Quelques communications sur le gaz à l'eau.

Par M. Gerder.

(*Journal für Gasbeleuchtung et Wasserversorgung*, vol. XLIV, p. 933.)

Ce n'est que dans ces dernières années que le gaz à l'eau a acquis, au point de vue de l'éclairage, une importance plus grande, en Allemagne; c'est depuis qu'on a commencé, imitant l'exemple donné par les Américains, à mélanger le gaz de houille de gaz à l'eau carburé. Il est vrai qu'en Allemagne l'emploi du gaz à l'eau carburé n'a pu prendre un essor aussi considérable qu'aux Etats-Unis, par suite du prix élevé des matières carburantes. Sous ce rapport, les Etats-Unis jouissent d'une situation tout à fait privilégiée, et on peut y avoir recours, sans devoir passer par le gaz de houille, au gaz à l'eau carburé au moyen d'huiles minérales.

C'est seulement depuis quelques années que les usines à gaz de Brême et de Königsberg en Prusse se sont décidées simultanément à ajouter du gaz à l'eau à leur gaz de houille. Le premier de ces établissements avait choisi le gaz à l'eau carburé à l'huile, d'après le système de Humphrey et Glasgow, le second s'est arrêté au gaz à l'eau carburé au benzol, d'après le système de Delwik. Je dis simplement gaz à l'eau carburé au benzol, bien qu'il s'agisse en réalité du gaz à l'eau pur mélangé au gaz de houille. Ce n'est qu'après que le mélange a été effectué, qu'on opère la carburation, et cela généralement avant l'entrée dans le régulateur de pression. D'autres usines à gaz assez nombreuses ont bientôt suivi l'exemple donné, en adoptant soit le gaz à l'eau carburé à l'huile, soit le gaz à l'eau carburé au benzol. De plus, on a établi un certain nombre d'installations, destinées à produire, pour les besoins de l'éclairage, du gaz à l'eau pur, différents systèmes ayant été adoptés.

Je m'en vais décrire quelques résultats obtenus avec le gaz à l'eau, préparé d'après le procédé de Humphrey et Glasgow. Suivant le rapport du Dr Hipper, l'installation de Brême est à même de produire 17 000 mètres cubes en 24 heures. Avec un travail journalier de 8-9 heures, on y avait consommé, par 100 mètres cubes de gaz à l'eau carburé, 500 kilogrammes de coke, dans le générateur, et 120 kilogrammes, sous la chaudière à vapeur.

En d'autres termes, on y avait produit 2 mètres cubes de gaz à l'eau carburé, avec 1 gramme de coke dans le générateur, soit 1,61 m. c. avec 1 kilogramme de coke. Il y a lieu de faire remarquer que dans ce chiffre est comprise, non seulement la vapeur nécessaire au générateur, mais aussi celle destinée à la machine soufflante et à la pompe à huile.

En utilisant le goudron d'huile obtenu, on n'avait employé, sous la chaudière à vapeur, que 25 kilogrammes de coke et 65 kilogrammes de goudron. Le gaz avait un pouvoir éclairant de 23-24 bougies, et son pouvoir calorifique inférieur était en moyenne de 5 100 calories. J'ajoute que je continuerai à mentionner dans la suite le pouvoir calorifique inférieur, ce qui du reste est de pratique courante dans l'industrie du gaz. Dans ces derniers temps, on rencontre, il est vrai, le pouvoir calorifique supérieur, sans qu'il soit suivi d'une mention spéciale, ce qui évidemment peut donner naissance à des confusions.

A Hambourg, on avait établi une installation pour une production journalière de 50 000 mètres cubes, et cette installation travaille d'une manière tout à fait satisfaisante.

A Posen, où il existe une installation pour une production journalière de 12 500 mètres cubes, on a consommé, en moyenne, pour 1 000 mètres cubes, 570 kilogrammes de coke dans le générateur; en d'autres termes, on y a produit 1,75 m. c. de gaz à l'eau carburé avec 1 kilogramme de coke. La consommation sous la chaudière à vapeur n'a pu être déterminée, parce qu'il n'y avait pas de chaudière à vapeur spéciale pour le gaz à l'eau. Ce rendement est un peu moins favorable que celui de Brème, parce qu'on a dû employer, en partie, du coke humide et qu'on ne disposait que de vapeur très humide; de plus, on n'y produisait le gaz que pendant quelques heures de la journée, ce qui avait pour conséquence une perte de chaleur considérable, pendant le reste de la journée. Le gaz avait un pouvoir éclairant de 12-14 bougies, et son pouvoir calorifique inférieur était d'environ 4 500 calories.

Pour l'installation de Saint-Gall, destinée à une production journalière de 6 000 mètres cubes, je ne possède de données que pour les premiers mois de son fonctionnement. Par suite de circonstances spéciales, le générateur devait être arrêté plusieurs fois par jour, de sorte qu'il ne fonctionnait que 5 heures par jour, en moyenne. Aussi a-t-on consommé, en moyenne, pour 1 000 mètres cubes de gaz à l'eau carburé, 680 kilogrammes de coke, ce qui représente 1,47 m. c. de gaz par kilogramme de coke. Lorsqu'on pouvait travailler plus longtemps, 8-9 heures par exemple, le rendement s'élevait, avec 1 kilogramme de coke n'étant pas exceptionnellement sec dans le générateur, à 1,8 m. c. de gaz. Le gaz produit avait un pouvoir éclairant de 22 bougies, et son pouvoir calorifique inférieur était de plus de 5 000 calories.

A Genève, on a inauguré, en juin 1900, une nouvelle installation à même de fournir une production journalière (24 heures) de 12 400 mètres cubes. En moyenne, cette installation fonctionnait environ 10 heures par jour, et on a consommé, au mois d'août, pour 1 000 mètres cubes, 510 kilogrammes de coke, ce qui fait qu'on a produit 1,95 m. c. de gaz avec 1 kilogramme de coke. Le pouvoir calorifique inférieur de 4 700 calories, avec une consommation de 345 kilogrammes d'huile, par 1 000 mètres cubes de gaz.

Là où, comme dans certaines villes d'Angleterre, les installations travaillent sans discontinuité, le rendement est bien plus favorable, et on obtient généralement plus de 2 mètres cubes de gaz pour 1 kilogramme de coke, dans le générateur.

Dans toutes les installations dont il a été parlé, la teneur en acide carbonique était, en moyenne, de 3 à 4 %, celle de l'oxyde de carbone de 26-30 %.

On voit que le pouvoir calorifique du gaz à l'eau carburé à l'huile est tel qu'on peut considérer ce gaz comme à peu près équivalent au gaz de houille. Et en effet, on a pu bien souvent additionner le gaz de houille de 70 et même de 80 % de gaz à l'eau carburé à l'huile, sans observer le moindre inconvénient pour les brûleurs ou les moteurs à gaz. J'appuie sur ce point, parce que le gaz à l'eau pur ou carburé au benzol ne peut jamais présenter ces avantages, de sorte qu'il ne peut remplacer, le cas échéant, le gaz de houille; j'appuie encore sur ce point, parce qu'on admet généralement, en se basant sur les essais faits avec le gaz à l'eau carburé au benzol, qu'il est impossible, sans produire de graves inconvénients, de mélanger plus de 25-30 unités % de gaz à l'eau au gaz de houille. Cette limite n'existe pas pour le gaz à l'eau carburé à l'huile, et il est possible d'employer ce gaz seul, sans qu'il faille changer les brûleurs, pourvu que la pression soit proportionnelle à la densité plus forte du gaz.

L'expérience acquise dans les installations allemandes a montré qu'il faut, par bougie dans 1 000 mètres cubes de gaz carburé, 23-24 kilogrammes d'huile lourde de Halle, de densité de 0,89 0,92, tandis qu'il ne faut que 15-19 kilogrammes, suivant la provenance, de résidus de pétrole. Autant que je sache, l'huile de Halle coûte actuellement 8 marcs les 100 kilogrammes livrés franco wagon. Comme l'huile laisse environ 25 % de goudron, qui est repris à raison de 3 marcs les 100 kilogrammes franco usine à gaz, il en résulte que l'huile réellement consommée revient à 7,25 marcs, somme à laquelle il faut ajouter encore les frais de transport.

A Genève et à Posen, on a produit aussi du gaz à l'eau pur, dans les appareils de Humphrey et Glasgow, et on a obtenu, avec 1 kilogramme de coke dans le générateur, au-delà de 2 mètres cubes de gaz à l'eau. Il s'en suit qu'on peut obtenir, avec une consommation de coke sensiblement identique, presque autant de gaz à l'eau carburé à l'huile que de gaz à l'eau pur. Car le combustible employé, dans un cas, au chauffage du carburateur, est utilisé, dans le second cas, à augmenter la production de gaz à l'eau.

A Posen et à Genève, on a également fait des essais en vue de gazéifier directement la houille. L'emploi de charbon seul est à peine possible, parce que le générateur se refroidit trop vite et qu'on obtient trop d'acide carbonique. On a réussi cependant à en ajouter 40-50 % au coke.

Le gaz à l'eau non carburé ainsi produit a un pouvoir calorifique de 3 000 calories environ. Bien que, à poids égaux, le rendement ne soit pas aussi fort avec le charbon qu'avec le coke, la qualité du gaz produit compense la quantité, et on peut dire que la quantité de chaleur, transformée pour la production de gaz à l'eau, est sensiblement la même, dans les deux cas.

En ce qui concerne les installations destinées à produire du gaz à l'eau carburé au benzol, d'après le système de Dellwik, nous ne possédons que peu de rapports publiés. A rappeler, entre autres, le travail du Dr Bueb (1), suivant lequel on a obtenu, en moyenne, avec un travail journalier de 12 heures, 1,05 m. c. de gaz à l'eau, avec 1 kilogramme de coke; dans un essai de 24 heures, on a obtenu, y compris la chaudière à vapeur, 1,4 m. c. de gaz, avec 1 kilogramme de coke. On a donc employé, dans le premier cas, pour 1 000 mètres cubes de gaz à l'eau, 952 kilogrammes de coke et 714 kilogrammes, dans le second cas. M. Bueb considère ce rendement comme le plus fort qu'il est possible

(1) *Journ. Gasbel. u. Wasservers.*, 1901, n° 22, p. 394; n° 31, p. 579; n° 32, p. 599; n° 38, p. 707; n° 28, p. 512.

d'obtenir. Mais ce chiffre ne concorde point avec les données citées par d'autres auteurs, suivant lesquels le rendement devait être bien supérieur. Je ferai remarquer qu'il n'a été produit, dans l'essai de 24 heures, que 6 378 mètres cubes de gaz à l'eau, tandis qu'on en obtient, avec un travail régulier de 12 heures, environ 4 900 mètres cubes, c'est-à-dire plus d'une fois et demi autant, par unité de temps, que dans cet essai.

Dans le n° 34 du *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, sont décrits les résultats obtenus avec l'installation de gaz à l'eau de Plauen en Saxe. On y a produit 84 320 mètres cubes de gaz à l'eau, avec 3 044 hectolitres de coke. En admettant que l'hectolitre de coke sec pèse 40 kilogrammes, on voit qu'on a consommé 1,44 Kil. de coke par mètre cube de gaz à l'eau. Cette quantité représente à peu près le tiers de la quantité à laquelle on devrait s'attendre, suivant les données de la *Deutsche Wassergas Beleuchtungsgesellschaft* (Société allemande de l'éclairage au gaz à l'eau).

J'ignore si, à Plauen, le chauffage de la chaudière à vapeur entre également en ligne de compte, mais le rapport en question fait supposer qu'il n'en est rien, de sorte qu'on doit admettre que la consommation de coke indiquée a été uniquement utilisée pour le générateur.

J'ai appris qu'à Pforzheim les moteurs à gaz ont causé un grand nombre de désagréments, depuis qu'on avait additionné le gaz d'éclairage d'une certaine proportion de gaz à l'eau.

Ce fait n'est nullement surprenant, parce que le gaz à l'eau carburé au benzol n'a pas, même approximativement, le pouvoir calorifique du gaz de houille. Dès lors un gaz mixte, composé de gaz de houille et de gaz à l'eau carburé au benzol, aura toujours un calorifique moindre que le gaz de houille seul, surtout lorsque, voulant faire une économie de benzol, on n'en ajoute que 60-70 grammes par mètre cube de gaz à l'eau. Comme 1 mètre cube de gaz à l'eau a un pouvoir calorifique inférieur de 2 450 calories environ et que les 60-70 grammes de benzol ont un pouvoir calorifique de 600-700 calories, on voit que le gaz à l'eau ainsi carburé aura un pouvoir calorifique de 3 050-3 150 calories.

Quelques usines à gaz paient le benzol à raison de 25-30 marcs les 100 kilogrammes; or, comme 1 kilogramme de benzol a un pouvoir calorifique de 10 000 calories, ces 10 000 calories coûtent 0,25-0,30 marcs, 1 kilogramme d'huile à gaz dégage à peu près la même chaleur, et en admettant que 70 unités % seulement en passant dans le gaz à l'eau, 10 000 calories coûteraient environ 0,14 marcs, même lorsque 100 kilogramme d'huile coûtent 10 marcs, frais de transport y compris.

Suivant les expériences acquises jusqu'ici, on peut, en toute sécurité, mélanger au gaz de houille une certaine proportion de gaz à l'eau pur ou de gaz à l'eau carburé au benzol, pour peu qu'il s'agisse d'éclairage. Mais là où ce gaz est destiné au chauffage, on devra consommer plus de gaz, vu la quantité de chaleur déagée moindre, ce qui est peu économique, bien que le prix du gaz soit le même.

En Allemagne, le prix du gaz à l'eau carburé à l'huile ou au benzol sera toujours un peu plus élevé que celui du gaz de houille.

Néanmoins, une installation de gaz à l'eau constituera, dans bien des cas, un complément fort avantageux pour les usines à gaz de houille déjà existantes ou à construire.

Je dirai encore quelques mots sur les installations récentes de gaz à l'eau pur, au point de vue de son application à l'éclairage.

Il paraît que les bons résultats auxquels on s'attendait, sous ce rapport, n'ont pas été obtenus. Je vois, dans un rapport qui m'est parvenu dernièrement, que, par exemple, l'éclairage au gaz à l'eau a été abandonné à l'Hôpital général de Vienne (Autriche). Les directions des installations de Wiborg et d'Osterfeld se sont arrêtées, depuis quelques temps déjà, à la firme Julius Pintsch, avec prière de leur envoyer un ingénieur ou un homme compétent, pour faire fonctionner l'éclairage.

Au point de vue de son emploi à l'éclairage, le gaz à l'eau pur aura encore à surmonter bien des difficultés; le gaz à l'eau carburé au benzol peut être mélangé au gaz de houille, mais dans certaines limites fixes; le gaz à l'eau carburé à l'huile peut être ajouté, en toutes proportions, au gaz de houille, et il peut être employé tel quel.

Contribution à la théorie de la lumière par incandescence au gaz.

Par M. le Dr G. P. Drossbach.

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. XLIV, p. 819.)

De toutes les théories émises, dans ces derniers temps, sur la lumière produite par les manchons à base de thorium et de cérium, c'est la manière de voir de Nersnt⁽¹⁾ qui a été accueillie le plus favorablement. Et effectivement, on ne peut rien reprocher à cette manière de voir, car — c'est un axiome pour toutes les formes de l'éclairage — des deux corps, placés dans les mêmes conditions, celui qui émet plus de rayons visibles (des rayons lumineux) produira une lumière plus intense que celui qui émet plus de rayons invisibles (rayons calorifiques). Cette théorie ne tend nullement à résoudre le problème. Elle ne nous dit pas : 1° pourquoi c'est précisément le mélange de thorium et de cérium qui émet la plus forte quantité de lumière; 2° pourquoi ni le thorium ni le cérium ne peuvent être remplacés avantageusement par un autre corps; 3° pourquoi le maximum du pouvoir éclairant est si intimement lié à la teneur en cérium, etc. La théorie de Bunte est à même de donner une explication beaucoup plus satisfaisante de l'action du cérium, bien qu'elle aussi ne réponde pas à la troisième question. L'expérience suivante prouve l'intervention d'une action dite catalytique. Une quantité plus ou moins forte de manchons brûlés avait fourni un mélange d'oxydes, dont il n'y avait pas à craindre le

(1) *Journ. Gasbel. u. Wasservers.*, 1901, n° 23, p. 412.

tassement subséquent. A l'aide d'une solution de nitrate de thorium et de cérium, ce mélange se laisse pétrir en une pâte épaisse, qui, façonnée, en une boule pesant environ 50 grammes, a été placée dans l'œillet d'un fort fil de platine. La boule a été desséchée, pendant quelques heures, à l'air libre, ensuite, pendant le même espace de temps, au-dessus d'une petite flamme et finalement au chalumeau. La conductibilité calorifique éminemment favorable permettait de porter, dans le chalumeau, toute la masse de la boule à la température du manchon lumineux, sa masse relativement grande permettait d'empêcher un refroidissement trop rapide. On sait en effet qu'une boule de fer de même masse est, encore quelque temps après avoir été retirée de la flamme, à l'état d'incandescence, et l'émission de lumière ne diminue que graduellement. Si donc l'émission de lumière ne dépend que de la température du manchon Auer, la boule d'oxydes de thorium et de cérium devait continuer à rayonner, même après avoir été éloignée de la source de chaleur; le pouvoir lumineux devait diminuer graduellement, plus lentement que lorsqu'il s'agit d'une boule métallique, et augmenter plus lentement, sous l'action d'un chauffage répété. Le chauffage a été opéré au moyen d'un fort chalumeau de Fletcher.

De même que l'oxyde de zinc, la boule acquiert, à la chaleur du rouge, une coloration verte, et, après une minute déjà, elle brille d'un éclat aussi vif qu'un manchon de même surface, tandis que le fil de platine ne paraît que d'un rouge sombre. Au moment même où la flamme du chalumeau a été éloignée, la boule s'est éteinte pour l'œil ébloui et ne brillait pas plus fortement que le fil de platine qui lui servait de support. Mais, portée de nouveau dans la flamme, elle redevenait immédiatement incandescente, preuve qu'elle ne s'était pas sensiblement refroidie. Dans tous les cas, cette expérience montre que la théorie de Bunte est bien fondée et que les gaz de la flamme exercent une action notable sur l'émission de lumière, en tant que la combustion est concentrée, sous l'action du cérium, dans la surface de l'enveloppe d'oxydes. Il se peut que par suite de la chaleur spécifique faible et de la conductibilité calorifique remarquablement forte du mélange d'oxydes, ce ne soit que le thorium, en combinaison avec le cérium, qui possède un pouvoir lumineux aussi intense. Mais il est encore impossible d'expliquer pourquoi un manchon, contenant 1 % d'oxyde de cérium, est beaucoup plus éclairant qu'un manchon exempt d'oxyde de cérium, ou un manchon en renfermant 3-4 %.

Toute source de lumière ou de chaleur présente dans son spectre un maximum d'intensité que l'on peut déterminer exactement par voie bolométrique. Notre œil est essentiellement sensible aux rayons jaunes et verts, et c'est pourquoi une source de lumière nous paraît photométriquement d'autant plus lumineuse que sa courbe d'intensité bolométrique a une plus grande valeur dans la partie jaune-vert du spectre.

Grâce aux travaux approfondis et intéressants de Langley et d'autres auteurs, on est parvenu à déterminer, avec une exactitude rigoureuse, la répartition d'intensité dans le spectre. Les résultats concordants obtenus montrent que toutes nos sources de chaleur (y compris le soleil) présentent le maximum d'émission dans l'extrême rouge ou l'ultra-rouge et que la courbe descend brusquement vers la partie visible, et cela de telle manière que la valeur de la région photométriquement active ne représente que le quart de la valeur maxima.

Le photomètre ne détermine donc nullement l'émission de lumière totale relative, mais seulement l'énergie d'émission relative dans la partie jaune-vert du spectre. Nous ne pouvons donc pas déterminer photométriquement, pour la théorie de la lumière par incandescence, l'intensité d'émission, nous n'avons qu'à déterminer l'émission totale ou l'endroit du maximum. Car un manchon qui, par exemple, transformerait l'énergie d'un brûleur de Bunsen essentiellement en lumière rouge ou bleue, devrait avoir une valeur photométrique faible, malgré les conditions de transformation les plus favorables. C'est pour cette raison que j'avais antérieurement émis l'hypothèse suivant laquelle la molécule d'oxyde de cérium change successivement, jusqu'à la résonance la plus favorable, la molécule d'oxyde de thorium en mouvement. Cette hypothèse suppose qu'alors que la teneur en cérium diminue, le maximum de l'intensité d'émission est déplacé vers l'extrémité violette du spectre, et vers l'extrémité rouge, lorsque cette teneur augmente. Un déplacement de ce genre pourrait être déterminé quantitativement, par voie bolométrique, si la courbe d'intensité ne s'aplatissait si fortement dans la partie visible. C'est pourquoi je me suis contenté de fixer spectrophotographiquement le rayonnement relatif. Je pouvais le faire d'autant plus aisément que la sensibilité des plaques sèches et très uniforme pour la partie du spectre en question, comme le prouve le spectre de la lampe à arc.

L'examen a porté sur des manchons contenant respectivement 1,7 — 1,3 — 1,0 — 0,8 et 0,6 % d'oxyde de cérium.

Pendant que le manchon à 1,7 % d'oxyde de cérium ne manifestait qu'une action faible dans la partie jaune-vert du spectre, la plaque devenait de plus en plus noire, à mesure que la teneur en oxyde de cérium diminuait, cette teinte noire se déplaçant de plus en plus vers l'extrémité violette. Avec une teneur en oxyde de cérium inférieure à 0,6 %, l'action a diminué de nouveau, mais je ne rejette pas *a priori* l'opinion que l'absorption du vert, se manifestant déjà dans l'extrême bleu, puisse être la cause de ce phénomène. Je continue ces essais, en me servant d'un spectrographe en spath fluor.

La grande différence qui existe entre l'activité chimique des manchons contenant des proportions variables d'oxyde de cérium se fait surtout sentir, sur les papiers collodionnés au chlorure d'argent. Tandis que les manchons à 1 % d'oxyde de cérium et davantage n'agissent pas sensiblement sur ces papiers, les manchons à 0,6 % d'oxyde de cérium les noircissent relativement vite, bien que le pouvoir lumineux photométrique soit moindre.

Je crois être en droit d'invoquer ce phénomène à l'appui de l'hypothèse que j'avais précédemment émise⁽¹⁾, hypothèse qui n'a en vue qu'une amplification, une représentation mécanique, en quelque sorte, des actions moléculaires, conformément à la théorie de Bunte.

(1) Journ. Gasbel. u. Wasservers., 1897, p. 174.

Notice sur la formation de ferrocyanogène en partant d'eaux des usines à gaz.

Par M. Ed. Donath.

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. XLIV, p. 880.)

La méthode de séparation du cyanogène dite méthode humide permet certainement de récupérer le cyanogène contenu dans le gaz d'éclairage d'une façon plus complète que par les procédés employés jusqu'à présent. En même temps, on se met à l'abri des inconvénients résultant de la teneur en cyanogène du gaz, si préjudiciable aux eaux des usines à gaz et à l'élimination de l'hydrogène sulfuré. Cependant on utilise encore toujours l'ancien procédé d'épuration du gaz, procédé dans lequel, comme on sait, on sépare simultanément les combinaisons cyanogénées et l'hydrogène sulfuré, ce qui fait que la matière épurante épuisée continue à être la principale source des combinaisons ferrocyanogénées, et, par conséquent, des combinaisons cyanogénées.

Il est vrai que les quantités de cyanogène contenu dans les eaux des usines à gaz sont très faibles, néanmoins leur récupération préoccupe depuis longtemps les hommes de métier. C'est ainsi que H. Bower recommande, dans son brevet pris en 1882, de transformer, avant la distillation sur la chaux, les cyanures contenus dans les eaux des usines à gaz en ferrocyanures, par addition de fer, et de récupérer ces derniers. Dans son traité bien connu « *Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks* », 3^e édition, page 527, Lunge parle d'une manière peu favorable de ce brevet. Cependant l'idée de Bower a été souvent reprise, et c'est ainsi qu'on trouve dans la « *Chemische Industrie* » 1897, p. 507, la description d'un brevet du même H. Bower (brevet anglais 361 du 6 janvier 1896), brevet qui a également en vue la formation, par addition de fer ou d'un sel de fer, de cyanures doubles, en partant d'eaux des usines à gaz. Ces faits m'engagent de décrire ici quelques expériences que j'ai été à même de faire dans une fabrique d'ammoniaque et de sels ammoniacaux.

On voit que les eaux des usines à gaz exercent une action corrosive sur le fer, mais cette action est plus énergique à chaud, à ce qu'il semble. Pendant que les pompes, par exemple, à l'aide desquelles on pompe les eaux ammoniacales froides, sont faiblement corrodées, on constate très souvent de fortes corrosions sur les parties en fer des appareils distillatoires. Et j'ai été à même de voir, dans la fabrique en question, un appareil distillatoire de Feldmann, qui était devenu tout à fait friable, à tel point qu'à plusieurs endroits on pouvait transpercer au couteau la paroi assez épaisse. La masse, enlevée au couteau, consistait principalement en graphite et en bleu de Prusse, et il est vraisemblable que ce dernier s'était formé, grâce à la présence des sulfures des eaux des usines à gaz, d'après le même procédé que dans la matière épurante.

Dans la même fabrique, on produisait, pendant quelque temps, du sel ammoniac, en saturant directement les eaux ammoniacales par l'acide chlorhydrique brut. Pour précipiter l'arsenic et le fer contenus dans l'acide chlorhydrique employé, ce dernier a été additionné au préalable d'une certaine quantité d'eaux mères jaunes, provenant de la cristallisation, à basse température, du carbonate d'ammonium contenu dans les eaux ammoniacales. Ces eaux mères contenaient donc les combinaisons ammoniacales les plus facilement solubles, c'est-à-dire les sulfures, les cyanures et, le cas échéant, les ferrocyanures. Il va sans dire que cette opération était accompagnée d'un dégagement de chaleur, avec mise en liberté d'hydrogène sulfuré, mais, en même temps, il y avait formation d'une boue verdâtre foncée, en quantité non négligeable. J'ai eu l'occasion d'examiner cette boue, provenant de plusieurs opérations. À l'état sec, elle constituait une poudre noir verdâtre, à odeur goudronneuse, et consistait principalement en bleu de Prusse, accompagné de sulfure d'arsenic et de produits goudronneux.

Après plusieurs essais infructueux, j'ai réussi à trouver une méthode de séparation et de préparation, à l'état de pureté, du bleu de Prusse contenu dans cette boue. J'ai mis en digestion la boue sèche avec une certaine quantité d'acide chlorhydrique brut concentré, qui ne dissout que le bleu de Prusse, en laissant intacts le sulfure d'arsenic et les produits goudronneux. La solution chlorhydrique a été filtrée sur de la laine de mouton, et il a suffi de diluer la liqueur filtrée, pour précipiter complètement le bleu de Prusse.

Les observations, dont je viens de parler, n'auront guère une importance quelque peu considérable, au point de vue industriel. Mais lorsqu'on prépare du sel ammoniac, de la manière indiquée, c'est-à-dire en saturant directement les eaux ammoniacales concentrées, on pourrait régénérer les combinaisons cyanogénées contenues dans ces eaux, vu qu'elles s'accumulent dans les eaux mères jaunes dont il a été question plus haut. Cette régénération pourrait se faire sans grande difficulté, puisque l'acide chlorhydrique brut concentré, employé à l'extraction du bleu de Prusse des boues, pourrait servir encore à la préparation de sel ammoniac.

Absorption de l'acide cyanhydrique du gaz d'éclairage, par A. SMITHS (*J. Gas. Lighting*, 72, 1948, 901).

La récupération de l'acide cyanhydrique doit être opérée avant que l'ammoniaque ne soit éliminée, parce que celle-ci neutralise l'acidité du gaz, empêche la production de réactions secondaires et facilite ainsi l'absorption quantitative de l'acide cyanhydrique. La présence d'ammoniaque favorise aussi la formation d'un cyanure double insoluble. Comme liquide absorbant, on peut se servir d'une solution concentrée de sulfate ferreux, comme le recommande Buet (voir article précédent), mais l'auteur trouve que l'eau, ou bien une solution de carbonate de potassium, contenant du carbonate ou de l'hydrate de fer, donnent de meilleurs résultats. On peut récupérer, de cette manière, la totalité d'acide cyanhydrique que renferme le gaz de houille.

EXPLOSIFS

Recherches sur la nitrocellulose ⁽¹⁾.

Par M. G. Lunge.

(The Journal of the American Chemical Society, vol. XXIII, n° 8).

(Suite et fin) ⁽²⁾.

E. — Influence de la variation dans le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique.

La seule observation que j'aie trouvée sur ce sujet est de Vieille ⁽³⁾ : « Un grand excès d'acide sulfurique influence surtout la vitesse de la réaction, qui se trouve considérablement diminuée ».

La première série d'expériences relatives à cette question a été faite en collaboration avec Weintraub. On a traité chaque fois 2,5 gr. de coton par 30 grammes d'acide nitrique (densité 1,52) et des quantités variables d'acide sulfurique. La quantité d'acide nitrique n'a dû être augmentée (pour bien imbiber le coton) que dans le cas où l'on employait très peu d'acide sulfurique et dans le cas où l'on n'en employait pas du tout.

Les expériences ont été faites à la température ordinaire (19°-20°), qui était maintenue constante pendant les expériences les plus courtes, mais qui s'abaissait naturellement pendant la nuit (15°-13°) pour les expériences plus longues. Nous avons déjà vu dans la section III, D que cette différence n'a pas d'influence appréciable sur les résultats dans le cas de mélanges contenant jusqu'à 3 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique. Des expériences spéciales, que nous avons décrites à part, ont montré que l'écart de 13° à 20° n'a de conséquences appréciables que lorsque la proportion de l'acide sulfurique à l'acide nitrique atteint 7 : 1, et plus appréciable encore lorsque ce rapport atteint 11 : 1, mais non pas au point de modifier les conclusions générales que nous cherchons à établir.

TABLEAU I

Acide nitrique	Acide sulfurique	Une 1/2 heure		24 heures		3 jours	
		Azote 0/0	Rendement 0/0	Azote 0/0	Rendement 0/0	Azote 0/0	Rendement 0/0
I	0	12,58	162,75	12,62	163,32	—	—
I	0,1	—	—	12,66	165,02	—	—
I	0,20	13,45	175,69	13,44	175,77	—	—
I	0,50	—	—	13,42	175,22	—	—
I	1	13,36	174,56	13,39	174,75	—	—
I	2	13,25	174,14	13,32	175,98	—	—
I	3	12,72	166,14	13,40	176,44	13,38	175,55
I	4	—	—	13,20	175,12	—	—
I	5	8,14	130,88 (25,44 de cellulose non transformée)	13,10	166,60	—	—

TABLEAU II

Acide nitrique	Acide sulfurique	3 jours			8 jours			15 jours		
		Azote 0/0	Rendement 0/0	Cellulose non transformée 0/0	Azote 0/0	Rendement 0/0	Cellulose non transformée 0/0	Azote 0/0	Rendement 0/0	Cellulose non transformée 0/0
I	6	12,63	162,40	0,85	—	—	—	12,74	169,80	néant
I	7	10,86	151,60	10,46	—	—	—	—	—	—
I	8	—	—	—	10,88	144,62	10,7	11,70	152,0	4,48
I	9	77,4	120,11	beaucoup	—	—	—	—	—	—
I	10	—	—	—	5,43	65,0	41,12	—	—	—

(1) Nous avons déjà publié (*Monit. Scient.*, nov. 1899, p. 808) une première série de recherches entreprises par G. Lunge en collaboration avec Weintraub. Dans le présent mémoire, G. Lunge résume ces premiers travaux et les complète par l'exposé de nouvelles recherches faites en collaboration avec Bebie. Le mémoire Lunge-Bebie a fait l'objet d'une publication séparée dans *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, nos 20, 21, 22, et 23. Mais il se retrouve intégralement dans le travail dont nous donnons ici la traduction.

(2) Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1902, p. 361. — (3) *Comptes Rendus*, 1895, p. 132.

1. — *A mesure que la quantité d'acide sulfurique augmente, la vitesse de la nitration décroît rapidement.* — Tant que le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique ne dépasse pas 1 : 1 (parties égales), la fin de la nitration est atteinte au bout d'une demi-heure. Lorsqu'on emploie les acides dans la proportion 3 : 1, la première demi-heure ne fournit qu'un produit à 12,72 % d'azote, l'état final correspondant à 13,40 % d'azote. Avec un rapport 8 : 1, la fin de la nitration n'est pas encore atteinte au bout de huit jours. Au bout de trente jours, elle ne correspond encore qu'à 11,70 % d'azote.

2. — *La teneur maximum en azote est obtenue lorsque le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique n'est pas inférieur à 0,25 : 1 et n'est pas supérieur à 3 : 1.* Au-dessus de 3 : 1, la teneur en azote s'abaisse lentement, puis plus rapidement. Mais nous ne devons pas oublier qu'avec un grand excès d'acide sulfurique une différence de température de quelques degrés modifie également les résultats d'une façon très sensible (voir plus loin les recherches spéciales relatives à cette question).

3. — *Au delà d'un certain rapport entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique (probablement 8 : 1), le produit final contient toujours de la cellulose non transformée.*

4. — *Un excès d'acide sulfurique altère également la structure de la nitrocellulose.* — Lorsqu'on emploie de l'acide nitrique pur, ou même 0,5 d'acide sulfurique pour 1 d'acide nitrique, les fibres se contractent et deviennent plus résistantes. Au-dessus de 7 : 1, la fibre de cellulose est détruite, et se transforme, par dessiccation, en une fine poudre d'aspect fibreux.

Ces expériences montrent donc qu'en employant l'acide nitrique seul, la nitration ne peut être poussée au delà de la décanitrocellulose. Il s'ensuivrait que le *coton-collodion* peut être préparé à l'aide d'acide nitrique seul; mais, en pratique, on ne l'emploie jamais ainsi, l'addition d'acide nitrique ayant pour double résultat d'économiser du temps et de l'acide nitrique.

On ne connaît pas très bien les meilleures proportions à employer pour préparer le *coton-collodion*; les recettes publiées varient de 1 d'acide sulfurique pour 1 d'acide nitrique à 6 d'acide sulfurique pour 1 d'acide nitrique. Ces indications sont en partie erronées (voir ci-dessus, paragraphe C). Dans la section III, C nous avons indiqué les résultats obtenus en employant la proportion d'acides qui paraît être la meilleure, c'est-à-dire 1 : 1, avec 18 à 20 % d'eau dans le mélange. Je donne maintenant les résultats des expériences que j'ai conduites avec la collaboration de Bebie dans le but d'étudier de plus près les conditions de préparation du *coton collodion* lorsqu'on fait varier les quantités d'acides et les proportions d'eau.

Numéros	Parties de H ₂ SO ₄ pour 1 partie de H ₂ O ³	Mélange nitrant			Produit			Proportion de H ₂ O ³ à la cellulose dans les acides
		H ₂ SO ₄ %	H ₂ O ³ %	H ₂ O %	Azote %	Solubilité dans l'alcool éthylique %	Rendement %	
1	3	62,18	21,91	15,91	13,21	3,20	174	30
2	3	61,53	20,02	18,45	12,42	98,70	160	30
3	3	60,30	19,71	19,99	11,72	99,28	157	30
4	3	58,88	19,60	21,52	10,96	99,50	148	30
5	3	59,77	20,94	19,29	11,54	99,98	159	12
6	3	58,34	20,62	21,04	10,90	99,20	149	12
7	3,8	63,84	16,96	19,20	12,08	—	163	30
8	3,8	62,52	16,46	21,02	11,23	—	153	30
9	3,8	63,84	16,96	19,20	11,76	—	156	12
10	3,8	62,52	16,46	21,02	10,99	—	151	12
11	5	67,60	13,66	18,74	12,43	—	167	30
12	5	66,37	13,04	20,59	11,66	—	148	30
13	5	64,85	14,90	20,55	10,53	—	140	8
14	5	64,11	13,62	22,27	9,35	—	—	8

Le n° 1, préparé avec trop peu d'eau, est encore un *fulmicoton*. Le n° 2 est évidemment identique avec le « *pyrocollodion* » de Mendelejeff, aussi bien par sa teneur en azote que par sa solubilité. Les autres échantillons sont des *cotons-collodions* de diverses teneurs en azote et de divers rendements.

Il est intéressant de comparer ces expériences avec celles de la section III, C, pour lesquelles le rapport des acides était 1 : 1. Il suffit de tracer des diagrammes, en portant en abscisses les proportions d'eau pour 100 et en ordonnées les teneurs en azote pour 100. On peut établir ainsi 4 courbes. La première représente les résultats obtenus avec les acides dans la proportion 3 : 1, le rapport des acides totaux à la cellulose étant 30 : 1. La deuxième courbe représente les résultats obtenus avec les acides dans la proportion 3 : 1, mais le rapport des acides totaux à la cellulose étant 12 : 1. La troisième courbe représente les résultats obtenus avec les acides dans la proportion 5 : 1, le rapport des acides totaux à la cellulose étant 30 : 1. Enfin, la quatrième courbe représente les résultats obtenus avec les acides dans la même proportion, mais le rapport des acides totaux à la cellulose étant 8 : 1.

On voit alors (et l'on peut également le constater en se reportant simplement aux tableaux) que, la proportion d'eau étant la même, une augmentation de l'acide sulfurique de rapport 1 : 1 au rapport 3 : 1 détermine une augmentation de 0,63 % d'azote dans le produit si le rapport des acides totaux à la cellulose est 30 : 1, et une augmentation à peu près moitié moindre (environ 0,3 %) si les acides totaux sont à la cellulose dans le rapport 12 : 1. Lorsqu'on augmente la proportion d'eau, la teneur en azote diminue tout autant avec le rapport d'acides 3 : 1 qu'avec le rapport d'acides 1 : 1.

Le rapport d'acides 3,8 : 1 donne pratiquement les mêmes résultats que le rapport 3 : 1.

Avec le rapport d'acides 5 : 1 il y a une légère augmentation de la teneur en azote en comparaison du rapport 3 : 1, mais seulement dans le cas où l'on emploie 30 d'acides pour 1 de cellulose ; si ce rapport est abaissé à 8 d'acides pour 1 de cellulose, la teneur en azote du produit décroît fortement. Dans la précédente série d'expériences, il y avait eu une légère diminution de la teneur en azote avec cette proportion d'acides ; mais, en somme, la différence n'est pas bien appréciable dans un cas comme dans l'autre.

Toutes ces expériences ont été faites à la température ordinaire et la nitration a duré 24 heures. D'autres expériences, faites avec les mêmes rapports d'acides (1 : 3, 1 : 3,8, 1 : 5) ont montré qu'on pouvait obtenir des résultats identiques, à cette température, en 2 heures.

Dans la série d'expériences qui a suivi, nous avons cherché à maintenir parfaitement constant le rapport de l'acide nitrique à l'eau, et à faire varier seulement l'acide sulfurique. Dans ce but, nous sommes partis d'un acide nitrique (densité 1,40) contenant 184 parties HAzO^3 pour 100 parties d'eau, et nous avons ajouté à cet acide des quantités variables d'acide sulfurique ; mais, comme ce dernier contenait 5,09 H^2O pour 94,91 H^2SO^4 , ces 5 % d'eau ont toujours été compensés en ajoutant une quantité calculée d'acide nitrique plus concentré (densité 1,50), de façon que le rapport de HAzO^3 à H^2O restât toujours aussi constant que possible. Bien entendu, les mélanges acides étaient toujours analysés avant d'être employés.

Les expériences ont été faites à la température ordinaire et duraient 24 heures.

Jusqu'à 33 % H^2SO^4 , il restait toujours de la cellulose non altérée. Nous avons essayé de doser cette cellulose ; mais nous avons constaté que la méthode décrite dans la section II, F, ne donnait pas de résultats concordants, par suite de la formation d'oxycellulose. Je ne décrirai donc pas ces expériences en détail, et me bornerai à indiquer leur caractère général.

L'acide nitrique de densité 1,4 détermine déjà par lui-même une nitration partielle ; mais il reste 63 % de cellulose non altérée, et, dans ce cas, il ne se forme pas d'oxycellulose. L'ensemble du produit renfermait 1,49 % d'azote, et la portion nitrée contenait (d'après le calcul) 4,00 % d'azote, ce qui correspond à la dinitrocellulose (C^{24} ...). Comme ce produit n'a jamais été encore obtenu par personne, nous avons fait plusieurs tentatives pour l'isoler par l'action de solvants, ou pour le préparer par une autre voie à l'état pur ; mais, dans un cas comme dans l'autre, nous avons échoué.

En ajoutant 5 % H^2SO^4 , il se forme un peu d'oxycellulose. Le produit contenait environ 58 % de cellulose inaltérée et 2,15 % d'azote ; la trinitrocellulose (C^{24} ...) contiendrait 5,36 % d'azote. Dans ce cas, également, il a été impossible d'isoler les produits à l'état d'individus chimiques.

Je laisse de côté la description des expériences suivantes, faites avec une plus forte quantité d'acide sulfurique, et dans lesquelles le mélange de nitrocellulose avec la cellulose et l'oxycellulose n'a pu être simplifié, et je passe aux expériences dans lesquelles nous avons obtenu des produits exempts de cellulose inaltérée, en employant environ 25 parties en poids d'acide nitrique et 14 parties d'eau pour 1 partie de cellulose, la quantité d'acide sulfurique étant seule variable.

Numéros	Mélange acide			Produit		Rendement %
	H^2SO^4 %	HAzO^3 %	H^2O %	Azote %	Solubilité %	
15	41,86	35,82	22,32	9,27	14,22	134
16	38,47	40,19	21,34	10,32	92,30	142
17	40,83	38,72	20,45	10,76	98,24	151
18	42,92	37,40	19,68	11,02	98,90	153
19	48,03	34,18	17,79	12,23	99,58	155
20	49,37	33,38	17,25	12,77	99,82	166
21	50,71	32,50	16,79	13,02	99,52	165
22	52,81	31,27	15,92	13,11	7,65	167
23	54,92	30,06	15,02	13,45	2,63	173

Le produit n° 15 a été traité par un solvant que m'avait indiqué le Dr Brönnert comme agissant sur les nitrocelluloses au-dessous de l'octonitrocellulose ; c'est une solution de 4 parties de chlorure de calcium dans 100 parties d'alcool à 95 %. Ce liquide dissolvait à froid environ 10 % du produit ; par ébullition au réfrigérant à reflux, il dissolvait encore 35 % ; mais le produit résiduel contenait presque exactement la même proportion d'azote que le produit brut, c'est-à-dire 9,32 %. La portion insoluble dans l'alcool étheré est pratiquement de l'hexanitrocellulose pure (9,17 % d'azote).

Les n°s 16, 17, 18 et 19 appartiennent au groupe des cotons-collodions et ne suggèrent aucune remarque spéciale.

En augmentant légèrement la quantité d'acide sulfurique, nous arrivons au produit n° 20, qui présente exactement la composition de la décanitrocellulose (théoriquement 12,78 % d'azote), et qui est complètement soluble dans l'alcool étheré. C'est là une preuve frappante qu'il existe différentes espèces de décanitrocellulose, car Vieille et moi-même (en collaboration avec Weintraub) avions déjà obtenu de la décanitrocellulose insoluble (comparez section III, G). Dans ce dernier cas, nous avons opéré avec des acides plus concentrés. Dans le cas actuel, avec une plus forte proportion d'eau, nous avons obtenu une décanitrocellulose soluble, qu'Eder avait d'ailleurs préparée antérieurement.

Sir H. E. Roscoe avait déjà pu préparer les deux types, soluble et insoluble, d'une même nitrocellu-

lose contenant 12,8 % d'azote. Enfin, H. C. Aspinall ⁽¹⁾ mentionne qu'il a obtenu une nitrocellulose soluble à 12,91 % d'azote.

Ces faits ont une grande importance au point de vue industriel, car, dans la fabrication de la gélatine détonante et d'autres explosifs brisants, il est essentiel d'employer des *produits solubles dans l'alcool éthylique et contenant un maximum d'azote*. Il ressort d'une communication récente faite à la section américaine de la *Society of chemical industry* ⁽²⁾ que les conditions de préparation de semblables produits ne sont pas généralement connues, et nous sommes probablement les premiers à les avoir exposées dans ce mémoire.

En augmentant encore la quantité d'acide sulfurique, la solubilité tombe brusquement à un minimum, et l'on observe en même temps une légère augmentation de la teneur en azote. La dernière expérience (n° 23) a fourni de l'*endécannitrocellulose* pratiquement pure, c'est-à-dire le meilleur fulmicoton que l'on puisse obtenir dans la fabrication industrielle courante. Or, ce composé a été obtenu avec un mélange acide contenant 15 % d'eau, alors qu'en pratique on fait usage d'acides beaucoup plus concentrés. C'est précisément cette circonstance qui nous a conduits à étudier de plus près les conditions permettant d'obtenir le plus haut degré possible de nitration. Nous avons déjà vu, dans la section III, A, que ces produits de nitration élevée étaient obtenus en employant un mélange acide à 11-12 % d'eau, tandis que les mélanges contenant de 6 à 1,5 % d'eau ne conduisaient qu'à l'*endécannitrocellulose*, ou à des termes légèrement supérieurs.

Je viens précisément de recevoir du Prof. Will un mémoire sur la stabilité des nitrocelluloses (voir section III, C et G), et j'y relève l'assertion suivante : Toutes conditions égales d'ailleurs, une augmentation de la proportion d'acide sulfurique dans le mélange acide accélère la décomposition de la nitrocellulose. Jusqu'à la proportion de 3 d'acide sulfurique pour 1 d'acide nitrique, cette amélioration n'est que légère ; mais elle croît rapidement au delà de cette limite. Ce fait confirme précisément les conclusions auxquelles m'avaient conduit mes propres expériences. Pour fabriquer le fulmicoton à haute teneur en azote, il est bon d'opérer avec un mélange acide renfermant 3 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique ; mais il ne faut pas adopter un rapport supérieur. C'est dans ces conditions que l'on obtiendra la teneur maximum en azote en même temps qu'une stabilité voisine du maximum (si l'on suit les prescriptions indiquées dans la section III, C en ce qui concerne la proportion d'eau).

Pour la fabrication du coton-collodion, il est inutile d'excéder le rapport 1 : 1 (parties égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique), avec 19 à 20 % d'eau dans le mélange.

F. — Formation d'oxycellulose dans le processus de la nitration.

J'ai indiqué plus haut qu'en employant des mélanges acides plus dilués, il se forme certainement de l'oxycellulose, et peut-être aussi de la nitrooxycellulose. Avant moi, Brönnert ⁽³⁾ et Vignon ⁽⁴⁾ avaient noté ce fait, et ces deux auteurs affirment que l'oxycellulose se forme même lorsqu'on emploie des acides concentrés. Cette question demandait donc à être élucidée.

Vignon fondait son observation sur le fait que la cellulose nitrée aussi bien que l'oxycellulose nitrée réduisent la liqueur de Fehling, et que cette réduction est indépendante du degré de nitration. Il est cependant certain que d'autres réactifs de l'oxycellulose, beaucoup plus caractéristiques, que la liqueur de Fehling, n'agissent pas dans le même sens. La réaction usuelle de l'oxycellulose est son action sur les matières colorantes basiques, en particulier le bleu de méthylène, et c'est cette réaction que nous avons utilisée dans le cas actuel.

Pour chaque essai, nous avons chauffé 0,5 gr. du produit à examiner, au bain-marie, avec 150 centimètres cubes d'une solution de bleu de méthylène à 5 % pendant 1 heure. Après refroidissement, 100 centimètres cubes de la solution étaient comparés avec 100 centimètres cubes de la solution originale dans un colorimètre Lummer-Brodhuhn pour déterminer la perte de matière colorante.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Azote dans la nitrocellulose	Bleu de méthylène fixé par 1 gramme
13,65	0,0012
13,21	0,0010
12,76	0,0009
12,05	0,0011
10,93	0,0021
8,40	0,0036
	0,0120

Ces essais montrent que les produits obtenus avec des acides concentrés ne contiennent pas d'oxycellulose, mais que ceux que l'on prépare avec des acides dilués en contiennent. De nouveaux essais ont d'ailleurs confirmé ces conclusions, et nous sommes encore arrivés au même résultat avec le réactif de Schiff pour les groupes aldéhydiques (solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfurique).

G. — Solubilité des nitrocelluloses dans l'alcool éthylique.

J'ai déjà eu plusieurs fois l'occasion, au cours de ce mémoire, de parler de la solubilité des nitrocelluloses dans l'alcool éthylique, c'est-à-dire dans un mélange de 3 parties d'éther pour 1 partie d'alcool. J'indiquerai tout d'abord les résultats de quelques expériences faites spécialement en vue de déterminer les propriétés de la décanitrocellulose à cet égard.

(1) *Moniteur scientifique*, 1900, p. 829. — (2) *J. Soc. chem. ind.*, 1900, p. 315.

(3) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1900. — (4) *Comptes Rendus*, 10 septembre 1900.

Par l'action de l'acide nitrique (densité 1,5) additionné de 1/10 seulement de son poids d'acide sulfurique (densité 1,84) pendant 24 heures, nous avons obtenu un produit contenant 12,76 % d'azote. C'est donc pratiquement de la décanitrocellulose. Ce produit était à peu près insoluble dans l'alcool éthéré, puisqu'il n'abandonnait à ce véhicule que 2,1 à 2,25 % seulement de son poids. Le microscope indiquait une structure parfaitement uniforme, en sorte que ce produit pouvait être considéré comme une décanitrocellulose réellement *insoluble*.

En nitrant, suivant la méthode de Vicille, avec de l'acide nitrique pur, nous sommes arrivés au même résultat.

En augmentant le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique au delà de 3 : 1, la teneur en azote tombe lentement, mais la *solubilité dans l'alcool éthéré augmente*.

En employant 6 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique et en prolongeant l'action pendant quatorze jours, on a obtenu un produit à 12,78 % d'azote, teneur précisément égale à celle de la décanitrocellulose, mais ce produit contenait 19,17 % de matière soluble et 80,83 % de matière insoluble, cette dernière accusant 13,08 % d'azote.

Dans nos expériences précédentes (section III, C, n° 3), en employant 41,03 % d'acide sulfurique, 44,45 % d'acide nitrique et 14,52 % d'eau, nous avons obtenu un produit à 12,76 % d'azote, dont la portion soluble représentait 22 %. J'ai déjà indiqué plus haut que, d'après ces résultats, on peut conclure que le produit obtenu représentait un mélange de produits inégalement nitrés.

Mais, dans la solution E, n° 20, nous trouvons un produit qui présente exactement la teneur en azote de la décanitrocellulose, et qui est *complètement soluble* dans l'alcool éthéré. Ce produit a été obtenu avec 49,37 % d'acide sulfurique, 33,38 % d'acide nitrique et 17,25 % d'eau.

Toutes ces données, jointes aux résultats déjà obtenus par Roscoe et Aspinall, prouvent bien que la question ne doit pas être posée sous la forme suivante : « Une nitrocellulose à 12,78 % d'azote, c'est-à-dire présentant la teneur en azote de la décanitrocellulose, est-elle ou n'est-elle pas soluble dans l'alcool éthéré ? »

Nous avons vu qu'en faisant varier les proportions d'acides et d'eau dans le mélange nitrant, on peut obtenir un grand nombre de produits présentant la teneur en azote ci-dessus, mais dont la solubilité dans l'alcool éthéré varie de 0 à 100 %, et qui représentent, par conséquent, des mélanges absolument différents de ces divers produits.

A fortiori, nous ne pouvons considérer comme étant la vraie décanitrocellulose les produits obtenus par Eder en traitant pendant 1 heure et, par conséquent, en *dissolvant* le coton-collodion dans l'acide nitrique (densité 1,40) à 60°. Ces produits contenaient 13,02 et 12,84 % d'azote et étaient facilement solubles dans l'alcool éthéré. Un traitement aussi énergique que celui-ci, qui provoque en réalité la dissolution dans l'acide nitrique chaud, doit évidemment avoir pour effet d'altérer complètement la molécule de cellulose. Nous avons répété les expériences d'Eder en modifiant légèrement la température, le temps et la quantité d'acide, et nous avons obtenu toutes sortes de produits contenant de 9,84 à 12,4 % d'azote; mais jamais nous n'avons atteint la teneur de 12,78 %. Tout d'abord, la solution donne un précipité avec le carbonate de soude; par une digestion plus prolongée, cette propriété disparaît. La solution ne renferme donc ni cellulose de coton, ni éther nitrique de cette cellulose, car l'un et l'autre de ces corps seraient précipités par le carbonate de soude.

Evidemment, le traitement ci-dessus fournit à la fois divers hydrates de carbone et leurs produits de nitration, au nombre desquels peut se trouver quelque produit soluble entrant dans la composition centésimale de la décanitrocellulose, mais absolument différent du produit préparé par la méthode ordinaire.

A cet égard, il est entièrement intéressant de noter qu'il est possible de préparer des *nitrocelluloses solubles dans l'alcool ordinaire* à 95 %. Au cours des dernières expériences que nous venons de mentionner (avec de l'acide nitrique pur), nous avons fréquemment obtenu des produits contenant 11,0 à 11,16 % d'azote, qui se dissolvaient dans l'alcool avec la plus grande facilité. Cette teneur correspond à celle de l'*octonitrocellulose* (11,13 % d'azote) qui, d'après Eder, devrait être cependant *insoluble* dans l'alcool. Ces produits sont également solubles dans l'acide nitrique concentré. Evidemment, ils appartiennent à une classe différente de composés.

Mais il est même possible d'obtenir un produit présentant la composition de la *décanitrocellulose*, et qui soit *soluble dans l'alcool*. Hönig et Schubert, d'une part (1), Blondeau de Carolles, d'autre part (2), ont décrit des éthers sulfuriques de la cellulose solubles dans l'eau, et qui, traités par l'alcool, régénèrent des substances présentant la composition de la cellulose, en partie soluble et en partie insoluble dans l'eau. En triturant dans un mortier de verre de la cellulose avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré, et en ajoutant au produit un mélange froid de 3 parties d'acide sulfurique concentré, et de 1 partie d'acide nitrique concentré, nous avons obtenu des produits nitrés d'un blanc de neige, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et indiquant une teneur en azote qui dépendait de la température de la trituration et la quantité d'acide sulfurique employé. Même en essayant d'observer des conditions opératoires rigoureusement constantes, la teneur en azote des produits obtenus varie de 10,22 à 11,29 %.

En opérant comme suit, nous sommes arrivés à des produits d'une teneur en azote encore plus élevée.

On dissout complètement 2 grammes de cellulose sèche dans 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et, immédiatement après, on ajoute au liquide, goutte à goutte, 25 à 30 centimètres cubes d'acide nitrique concentré. On évite de laisser la température s'élever au-dessus de 15°, en plongeant le récipient dans la glace. On abandonne alors le mélange à la température ordinaire; il se précipite une masse molle, plastique. Après 12 heures de repos, le tout est versé dans une grande quantité

(1) *Monatsh. Chem.*, VI, 708 et VII, 455. — (2) *Journ. prakt. Chem.*, [2], XXXII, 427.

d'eau ; il se forme un précipité, constitué par une poudre blanche, floconneuse, soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique. Elle est précipitée de sa solution alcoolique par l'eau, sous forme d'une masse gélatineuse, et cette propriété peut être utilisée pour la purifier. Elle se dissout avec la plus grande facilité dans l'acide nitrique concentré. Sa teneur en azote varie généralement de 12,60 à 12,67 % ; elle est donc très voisine de celle de la décanitrocellulose ; mais, occasionnellement, nous avons obtenu jusqu'à 13,80 % d'azote, et ce produit lui-même était encore soluble dans l'alcool.

Nous devons probablement considérer ces produits comme des dextrines-celluloses ou amyloïdes nitrés, et ils ne doivent pas être confondus avec les vraies nitrocelluloses.

Si nous revenons aux nitrocelluloses proprement dites, telles qu'on les obtient par le procédé ordinaire, nous trouvons qu'on peut obtenir des produits solubles dans l'alcool étheré presque jusqu'à la composition de l'heptanitrocellulose (10,19 % d'azote) et jusqu'à celle de la décanitrocellulose (12,78 %), et même au-dessus. Cependant, le coton-collodion du commerce appartient davantage à la catégorie moyenne de la composition de l'octanitrocellulose (11,13 %) et de l'ennéanitrocellulose (11,98 %). Dans les cas où l'on ne recherche pas spécialement une haute teneur en azote, mais où la condition essentielle est la solubilité parfaite, le plus simple sera de chercher à réaliser des teneurs en azote comprises entre 11 et 11,5 % au moyen des mélanges acides indiqués dans la section III, C, n^{os} 7 et 8, c'est-à-dire avec parties à peu près égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique et 19 à 20 % d'eau. Ces nitrocelluloses sont insolubles dans l'alcool ordinaire à 95 % aussi bien que dans l'éther pur ; mais elles sont solubles dans l'alcool absolu. Et ceci pourrait nous amener à conclure que, dans l'alcool étheré ordinaire (3 d'alcool pour 1 d'éther), le vrai solvant est l'alcool. Mais il ne s'agit pas là d'un fait certain, car la solubilité dans l'alcool absolu ne marche pas parallèlement à la solubilité dans l'alcool étheré. La première décroît rapidement à partir des produits à 12 % d'azote et au-dessus ; pour les produits à 12,04 % d'azote, elle n'est que de 70 % ; la vraie décanitrocellulose, qui est parfaitement soluble dans l'alcool étheré, n'abandonne que 1,3 % de son poids à l'alcool absolu.

Nous avons fait un grand nombre d'expériences pour déterminer dans quelles limites on peut faire varier le mélange d'éther (0,720) et d'alcool (0,810) en dehors du rapport habituel 3 : 1.

Une nitrocellulose à 11,54 % d'azote s'est dissoute aisément dans un mélange de 6 d'éther et 1 d'alcool ; la solubilité n'était plus que de 95 % dans le mélange de 12 d'éther et 1 d'alcool. Dans le dernier cas mentionné, 324 centimètres cubes d'éther et 26 centimètres cubes d'alcool dissolvaient 1 gramme de nitrocellulose, alors que 26 centimètres cubes d'alcool seul auraient suffi. Un mélange de 27 d'éther pour 1 d'alcool ne dissolvait que 7,3 % de la substance, en employant 350 centimètres cubes du mélange pour 1 gramme d'échantillon.

D'autre part, un mélange de 1/3 d'éther pour 1 d'alcool agissait comme solvant parfait ; un mélange de 1/6 d'éther pour 1 d'alcool ne dissolvait que 93 % de l'échantillon ; mais, même avec 1/5 d'éther pour 1 d'alcool, la solubilité était de 95 %. Tout ceci montre que les proportions relatives d'éther et d'alcool peuvent varier dans de larges limites en deçà et au delà de 3 : 1.

Je donnerai maintenant les résultats que m'a fournis l'examen de divers échantillons de *coton-collodion* du commerce. On sait que cet article est employé à des usages très différents ; il semble donc que ses propriétés et, par conséquent, sa composition et sa préparation devraient varier suivant ces usages. Pour le coton-collodion employé aux usages chirurgicaux et photographiques, ainsi que pour le coton-collodion employé à la fabrication de la soie chardonnet, la complète solubilité dans l'alcool étheré est, sans nul doute, la condition la plus essentielle. Pour préparer la gélatine détonante, c'est-à-dire pour obtenir avec la nitroglycérine une masse dure, semi-solide, contenant 5 à 7 de coton-collodion et 93 à 95 de nitroglycérine, il est désirable de réaliser à la fois une forte teneur en azote et une bonne solubilité dans la nitroglycérine, solubilité qui peut fort bien ne pas marcher parallèlement à la solubilité dans l'alcool étheré. Le plus grand secret est observé dans la fabrication des cotons-collodions destinés à ces deux usages, et leur composition même n'est pas suffisamment bien connue.

Un échantillon de coton-collodion A, préparé en Belgique spécialement pour la fabrication de la gélatine détonante, contenait 12,33 % d'azote et sa solubilité dans l'alcool étheré était de 95,5 %. Son point d'explosion — 198°,5 — était très sensiblement celui du coton-collodion B préparé pour la fabrication de la soie artificielle (197°) et très peu supérieur à celui du fulmicoton (contenant 13,25 % d'azote et détonant à 195°). La durée de chauffage nécessaire pour amener l'explosion ne variait que de 4'4" à 4'18". La réaction d'Abel (section III, H) se produisait au bout de 15' à 17' dans le cas du fulmicoton et au bout de 20' à 24' dans le cas du coton-collodion. Le coton A n'a donné aucun résultat, même au bout de plusieurs heures, probablement par suite de l'addition de quelques substances empêchant la coloration du papier réactif.

De tout ce qui précède, nous pourrions conclure que le coton-collodion destiné à la fabrication de la gélatine détonante, devrait contenir plus d'azote que celui destiné à être dissous dans l'alcool étheré. D'après nos indications précédentes, il devrait être préparé avec des mélanges acides contenant environ 18,5 % d'eau.

Je terminerai ce chapitre en disant quelques mots d'un mémoire de Kisniemsky, qui, en se basant sur les expériences de Bruley, a établi une formule permettant de calculer les mélanges nitrants à employer pour obtenir tel ou tel produit de teneur azote déterminée et de solubilité définie.

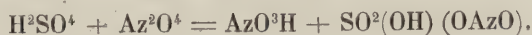
En prenant pour unité 2 molécules HAzO^3 ($= 1$), en désignant par a une molécule H^2SO^4 et par c une molécule H^2O , il appelle « caractéristique » du mélange, la valeur de $(1 + a) - c$, et il la désigne par μ . Il prétend que les mélanges pour lesquels on a $\mu > 0$ fournissent des produits à haute teneur en azote et de faible solubilité. Les mélanges pour lesquels on a $\mu < 0$ fourniraient des produits solubles, les plus riches en azote étant ceux obtenus avec ces mêmes mélanges dans lesquels a serait remplacé par $a - 1$.

Les matériaux de recherches que Kisniemsky avait à sa disposition ne lui permettaient pas, il me

semble, de formuler mathématiquement l'action chimique en question ; et j'avoue que je ne m'y risquerais pas, malgré les données beaucoup plus abondantes que j'ai pu déduire de longues séries d'essais. Il me suffit de montrer que les indications fournies par cette formule sont absolument incertaines et que, sur bien des points importants, elle conduirait à des conclusions erronées. En tout cas, elle est inutilisable dans la pratique.

H. — Influence des oxydes inférieurs d'azote contenus dans le mélange nitrant sur la stabilité des nitrocelluloses.

Tous les acides nitriques du commerce, du moins les acides concentrés, renferment des oxydes inférieurs de l'azote. On admet généralement que, dans l'acide nitrique concentré (et c'est le seul qui nous intéresse ici), les oxydes inférieurs consistent principalement, sinon exclusivement, en tétr oxyde d'azote Az^2O^4 , appelé autrefois « acide hyponitrique » ou « acide hypoazotique », et que l'on considère comme l'anhydride mixte de l'acide nitreux et de l'acide nitrique $AzO - O - AzO^2$. Cette hypothèse est rendue fort improbable par le fait que la vapeur de tétr oxyde d'azote, au-dessus du point d'ébullition de ce corps, commence à se dédoubler en molécules de AzO^2 , et que, vers 160° , la molécule AzO^2 est la seule qui existe. Mais il est inutile d'entrer dans une discussion théorique sur les propriétés et la constitution de cette vapeur, puisque nous n'avons à nous occuper que du corps liquide Az^2O^4 . Or, celui-ci se comporte certainement comme un anhydride mixte en présence de l'acide sulfurique concentré. La réaction est la suivante :



En d'autres termes, le tétr oxyde d'hydrogène se dédoubble en un nombre égal de molécules d'acide nitrique et d'acide nitrososulfurique (cristaux des chambres de plomb).

La réaction précédente est certainement réversible, en sorte qu'on peut admettre la présence d'une petite quantité de Az^2O^4 dans tout mélange d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'acide nitrososulfurique ; mais les recherches très complètes de Lunge et Weintraub sur ce sujet (1) ont montré que la quantité de Az^2O^4 est extrêmement faible si l'acide sulfurique et l'acide nitrique se trouvent en quantités égales dans le mélange. Cette quantité est même réduite à de simples traces lorsque l'acide sulfurique prédomine.

Dans la fabrication des nitrocelluloses nous avons toujours affaire à un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés ; nous devons donc admettre que le tétr oxyde d'azote introduit par ce dernier acide est transformé, dans le mélange acide, moitié en acide nitrique et moitié en acide nitrososulfurique. Comme l'acide nitrososulfurique est un dérivé de l'acide nitreux et qu'il régénère facilement ce dernier sous l'action de l'eau, des alcalis, etc., il ne semble pas impossible, à première vue, qu'il forme avec la cellulose des éthers nitreux ; même de simples traces de Az^2O^4 libre peuvent conduire au même résultat, puisque, détruites par étherification, elles se reformeraient par la présence simultanée des acides nitrique et nitrososulfurique. D'autre part, les éthers nitreux de la cellulose pourraient bien présenter, mieux que les éthers nitriques, une tendance à la décomposition, et ceci diminuerait la stabilité de la nitrocellulose.

Tout ceci, au surplus, n'est qu'un ensemble d'hypothèses, et l'expérience seule peut montrer si la présence de tétr oxyde d'azote dans l'acide nitrique employé affecte ou non les propriétés du fulmicoton fabriqué au moyen de cet acide nitrique mélangé à l'acide sulfurique.

En saponifiant la nitroglycérine, Berthelot (2) a trouvé une proportion considérable de nitrite de potassium à côté du nitrate. Mais, même en appliquant arbitrairement cette observation au fulmicoton, nous n'aurions encore aucune preuve de la quantité d'éthers nitreux originaires présents (en dehors de ceux qui peuvent se former par réactions secondaires), et nous n'aurions pas davantage prouvé leur action sur la stabilité du fulmicoton.

Dans l'industrie des explosifs, on considère généralement la présence des « oxydes inférieurs » comme préjudiciable à la fabrication de la nitroglycérine et du fulmicoton (3). Mais la preuve de cette assertion ne se trouve nulle part, si ce n'est dans un mémoire de Fayen (4). Cet auteur montre que l'acide « hypoazotique » diminue à la fois le rendement en fulmicoton et sa teneur en azote, et que le fulmicoton ainsi obtenu donne des résultats balistiques inférieurs ; mais il ne dit rien de la stabilité. Mais, en fût-il autrement, nous devrions encore faire toutes nos réserves sur les échantillons de fulmicoton préparés il y a fort longtemps par Fayen, et ne pas admettre comme prouvées ses assertions sur le rôle du tétr oxyde d'azote.

À part la question de la stabilité, je dois d'ailleurs dire que les assertions de Fayen sur la teneur en azote et sur le rendement sont erronées. En 1898, nous avons fait des essais comparatifs en ajoutant à un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide nitrique concentré différentes quantités (2,10, 6,43, 12,01) % de tétr oxyde d'azote liquide. Avec les deux premiers mélanges, la teneur en azote et le rendement étaient les mêmes. Ce n'est qu'en employant 12,01 % Az^2O^4 que la teneur en azote tombait à 13,22 %, chiffre encore fort respectable. En 1900, nous avons répété cet essai en employant un mélange de 60,71 % d'acide sulfurique 30,67 % d'acide nitrique et 8,52 % d'eau, auquel nous avons ajouté différentes proportions de tétr oxyde d'azote. Les résultats ont été les suivants :

Numéros	Az^2O^4 %	Azote dans le fulmicoton %	Rendement %
1	0,13	13,55	174,53
2	0,99	13,50	175,02
3	1,84	13,56	173,98
4	5,15	13,56	175,60

(1) Zeitschr. f. angew. Chem., 1899, pp. 393 et 417. — (2) Comptes Rendus, 17 sept. 1900.

(3) Cf. Journ. Soc. Chem. Ind., 1900, p. 645. — (4) Comptes Rendus, XXIV, 86, 1847.

Ceci prouve que, contrairement aux assertions de Fayen et à l'opinion d'un grand nombre de fabricants d'explosifs, la présence d'oxydes inférieurs de l'azote, même en proportion bien supérieure à celle que l'on trouve dans les acides commerciaux, n'a aucune influence ni sur la teneur en azote du fulmicoton, ni sur le rendement.

Tout ceci laisse entière la question de la stabilité. Avant de l'aborder, il nous faut rechercher quelle est la méthode d'essai de stabilité la plus exacte et la mieux applicable à notre cas.

Toutes ces méthodes sont empiriques et même, jusqu'à un certain point, arbitraires, car elles supposent que la stabilité pendant une longue période d'exposition à la température ordinaire (température de l'été) peut être mesurée, ou du moins comparée avec le dégagement d'oxydes d'azote que l'on obtient en chauffant l'échantillon pendant un temps beaucoup plus court à une température bien supérieure. Tel n'est certainement pas le cas ; mais je ne puis évidemment aller à l'encontre de l'opinion admise, et j'ai simplement cherché, parmi les méthodes d'essai commercial du fulmicoton, celle qu'il convenait le mieux d'adopter.

La plus ancienne de ces méthodes est celle d'Abel. Elle est trop connue pour qu'on en exige une nouvelle description. La principale objection qu'on puisse lui faire est qu'elle est inapplicable en présence de chlorure mercurique et probablement d'autres substances que l'on ajoute au fulmicoton commercial pour le préserver des moisissures ; mais cette objection ne se présentait pas dans le cas de nos essais, puisqu'aucune substance étrangère n'avait été ajoutée aux échantillons.

En raison de l'inconvénient que je viens de signaler, Guttman rejette l'essai d'Abel et propose d'employer comme indicateur la diphenylamine au lieu d'iodeure de potassium. Avec ce réactif, on observe une ligne bleue qui apparaît brusquement entre la partie sèche et la partie humide du papier réactif (1). Thomas (2) et Spica (3) rejettent à leur tour l'essai de Guttman. Je dois cependant dire que, bien que nous n'ayons pas réussi à obtenir la coloration *subite* indiquée par Guttman, nous avons réussi, après un peu de pratique, à obtenir au moyen de sa méthode des résultats assez concordants.

Spica lui-même recommande la métaphénylènediamine. Nous n'avons pas eu occasion d'essayer ce réactif, le mémoire de l'auteur ne nous étant parvenu qu'après la conclusion de cette partie de notre travail ; il semble cependant probable que le réactif qu'il préconise serait d'un emploi beaucoup trop délicat dans la pratique.

Quant à Thomas, il rejette l'emploi de tous les papiers sensibles. Il adopte un simple essai calorifique, qui consiste à chauffer l'échantillon pendant 8 à 10 heures à 100° jusqu'à ce que les vapeurs rouges apparaissent.

Le texte d'une récente discussion à la Society of chemical Industry (4), ainsi qu'un important mémoire de W. Will (5) nous sont également parvenus trop tard pour éclairer nos recherches ; mais ils ne les auraient d'ailleurs pas modifiées sensiblement. Il est cependant intéressant de noter que, d'après Will, les résultats fournis par l'essai d'Abel sont en accord avec ceux que fournit son propre essai. Je rappelle que l'essai de Will consiste à doser l'azote que dégage la nitrocellulose par un chauffage de 4 heures à 135°. L'auteur le considère comme beaucoup plus spécifique de la stabilité des nitrocelluloses que tout essai basé sur la première apparition de vapeurs nitreuses, ce qui est le cas pour toutes les autres méthodes.

Pour comparer la stabilité d'échantillons de fulmicoton préparés en présence ou en l'absence d'oxydes inférieurs de l'azote, nous devons d'abord rechercher à quel point les méthodes de lavage adoptées pouvaient influencer les résultats des essais calorifiques.

Un échantillon convenablement nitré a été lavé pendant trois jours à l'eau froide, renouvelée toutes les heures, en ayant soin d'éliminer chaque fois l'eau précédente par filtration à la trompe. Le lavage a été continué pendant 3 jours à l'eau chaude (température 90°) en observant la même précaution que précédemment. La moitié de cet échantillon (A) a été séchée dans un courant d'air sec à 40° l'autre moitié (B) dans un exsiccateur à vide, sur l'acide sulfurique. La portion A a supporté l'essai d'Abel à 70° pendant 4' 45", la portion B pendant 2' 1". La stabilité était donc mauvaise pour les deux portions.

Thomas ayant assuré que sa méthode d'essai fournit parfois des résultats absolument différents de ceux que fournit la méthode d'Abel, nous avons appliqué son essai à une autre portion du même échantillon, en nous servant d'un bain d'huile muni d'un thermorégulateur ; mais, une demi-minute après que la température eut atteint 92°, il se produisit une violente explosion qui fit voler en éclats tout l'appareil. Dans l'intérêt des manipulateurs, nous ne pouvons donc recommander l'essai de Thomas pour les échantillons qui donnent déjà de mauvais résultats à l'essai d'Abel. Toutes les fois que l'essai d'Abel a fourni un bon résultat, nous avons pu appliquer l'essai Thomas sans provoquer d'accident.

Nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats en prolongeant le lavage pendant 7 jours, moitié à froid et moitié à chaud, en ayant soin d'agiter le fulmicoton dans le bain de lavage au moyen d'un agitateur mécanique. En prolongeant encore le lavage pendant 24 heures, et en ajoutant à l'eau de lavage, pendant cette période, une petite quantité de carbonate de soude de façon à obtenir jusqu'à la fin une réaction alcaline et à s'assurer ainsi que la fibre ne retenait plus trace d'acide, la réaction d'Abel s'est produite au bout de 8 minutes, ce qui correspond encore à une stabilité tout à fait insuffisante.

Il est clair que ces mauvais résultats ne pouvaient être dus à la présence d'acide dans la fibre. On peut supposer qu'il se forme des produits instables par l'action des acides sur les substances étrangères que renferme la cellulose ou que ces produits instables dérivent de la cellulose elle-même, par action secondaire.

Will et Lenz (6) ont examiné un grand nombre d'hydrates de carbone nitrés (auxquels on pourrait

(1) *Journ. Soc. Ch. Ind.*, 1897, pp. 288, 293 ; *Zeitschr. f. ang. Chem.*, 1897, pp. 233 et 265 ; 1898, p. 1103

(2) *Ibid.*, 1898, p. 1027. — (3) *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 313. — (4) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1901, p. 8.

(5) Note particulière adressée en décembre 1900, par la Station Centrale d'essais industriels de Neu-Babelsberg.

(6) *Berichte*, 1898, p. 68.

songer dans le cas actuel) au point de vue de leur stabilité, et ils ont constaté que, d'une façon générale, cette stabilité est défectueuse. Quelques-uns d'entre eux, même lorsqu'ils sont primitivement insolubles dans l'eau, seraient éliminés par une ébullition un peu prolongée avec l'eau, opération à laquelle on procède toujours dans la fabrication industrielle du fulmicoton.

Lenk et Cross (1) éliminent ces substances étrangères au moyen de l'acétone étendue d'une quantité d'eau suffisante pour qu'elle ne dissolve pas le fulmicoton lui-même, et ils obtiennent ainsi des produits supportant l'essai d'Abel pendant 55 minutes. Ces résultats sont certainement corrects; mais nous en avons obtenu d'aussi bons en faisant bouillir simplement le fulmicoton avec de l'eau pendant trois jours.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Après avoir éliminé la majeure partie de l'acide à l'eau froide, le fulmicoton était découpé en menus fragments et soumis à une ébullition de plusieurs jours, en ayant soin de renouveler fréquemment l'eau. Nous avons atteint ainsi un degré suffisant de stabilité. Il est inutile d'ajouter que nous avons opéré avec de l'ouate purifiée à fond, et que la stabilité ne pouvait être influencée par aucune matière grasse ou par toute autre impureté accidentelle.

Avec ce fulmicoton, nous avons fait les essais comparatifs dont voici les résultats :

Numéros	Température de l'essai	Essai d'Abel (minutes)	Essai Guttman (minutes)	Essai Thomas
1	66°	17-15	24-23	3 jours à 3 jours 1/2
2	70°	13-14	19,5-20	—
3	80°	6-6	10-12	—

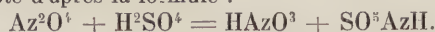
Les essais nos 1, 2 et 3 ont été faits les uns après les autres; en les conduisant simultanément, la concordance entre les résultats était encore meilleure que ci-dessus.

On observe un parallélisme très net entre les essais d'Abel et ceux de Guttman, bien que les résultats soient absolument différents en valeur absolue, en raison de la différence de sensibilité des réactifs employés.

Nous pouvions donc nous servir indifféremment de l'essai d'Abel ou de l'essai de Guttman, nos produits ne renfermant aucune addition susceptible de masquer les résultats que doit fournir le premier de ces essais. Et comme, d'autre part, la réaction finale est plutôt un peu plus nette avec l'essai d'Abel, c'est celui-ci que nous avons adopté.

Pour l'appliquer à l'objet de notre étude, nous avons fait un grand nombre d'essais parallèles; dans chaque cas on opérait à la fois sur un échantillon nitré en l'absence de tétroxyde d'azote et sur un échantillon nitré en présence de quantités définies de ce corps. Les mélanges acides étaient toujours les mêmes; l'opération était conduite au même instant, les produits étant lavés et séchés dans des conditions identiques. Enfin ces produits étaient essayés dans le même bain-marie. Faute d'observer ce parallélisme absolu, les résultats peuvent être fort variables et conduire à des conclusions fausses, comme nous avons pu nous en rendre compte par un grand nombre d'essais préliminaires.

Série I. — Le mélange nitrant comprenait 3 parties d'acide sulfurique (densité 1,84) et 1 partie d'acide nitrique (densité 1,52). La moitié de ce mélange était additionné de 4,93 % de tétroxyde d'azote, que l'on dosait en titrant le mélange au permanganate de potasse. A l'autre moitié du mélange, on ajoutait une quantité suffisante d'acide nitrique pur pour représenter l'acide nitrique formé aux dépens du tétroxyde d'azote d'après la formule :



Les produits obtenus par nitration de la cellulose au moyen des deux mélanges étaient débarrassés d'acide par pressage, lavage à l'eau froide, découpage en menus fragments, ébullition de 4 jours avec de l'eau fréquemment renouvelée, pressage et séchage dans un exsiccateur à vide pendant 6 jours. Dans chaque expérience, nous avons essayé, parallèlement aux échantillons, étudiés, un autre échantillon de qualité connue, qui était conservé à l'état humide et séché juste au moment de l'expérience, de manière à nous assurer que la sensibilité du papier réactif n'avait pas varié. Généralement, on déterminerait aussi l'heure et la température de l'explosion en chauffant 0,01 gr. de l'échantillon dans un tube à essai chauffé au bain d'huile. Les échantillons ayant subi l'essai d'Abel étaient retirés des tubes, placés entre deux verres de montre pour les protéger de la poussière, et essayés de nouveau au bout de quelque temps.

Pour chaque essai, on opérait sur 1,2 gr. de fulmicoton sec, et chaque échantillon était essayé en double, les quatre prises d'essai étant chauffées simultanément dans le même bain-marie.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Date de l'essai	Sans tétroxyde d'azote		Avec tétroxyde d'azote		Echantillon-type pour contrôler le papier réactif c
	a'	a''	b'	b''	
5 Décembre 1899 (en minutes)	25	27	37	36	14
Explos.	184° 5	—	188°	—	195°
Temps (en min. et sec.)	5,11	—	5,10	—	6
12 Janvier 1900 (en minutes)	44	45	52	50	13
Explos.	—	187°	—	186°	201°
Temps (en min. et sec.)	—	5,35	—	5,33	4,30
6 Mars 1900 (en minutes)	55	54	64	64	—
Explos.	187°	—	186° 5	—	196°
Temps (en min. et sec.)	5,30	—	5,29	—	6

(1) *J. Soc. Ch. Ind.*, 1900, p. 642.

La première ligne indique toujours le temps au bout duquel se produit la réaction d'Abel pour la température de 80°; la seconde, la température d'explosion; la troisième, le temps qui s'écoule avant que l'explosion se produise.

L'essai Thomas a donné 2 jours 1/2 pour les échantillons *a*, 3 jours pour les échantillons *b* et 3 jours pour les échantillons *c*.

Les chiffres ci-dessus montrent que, dans chaque cas, le fulmicoton préparé avec un mélange acide contenant du peroxyde d'azote donne de meilleurs résultats à l'essai d'Abel que le fulmicoton préparé sans peroxyde d'azote. Loin de moi la pensée de vouloir généraliser ces conclusions, mais je suis bien obligé de signaler ce que j'ai observé. L'explosion du premier type de fulmicoton (échantillons *b*) a certainement lieu quelques secondes avant celle des échantillons *a* et à une température inférieure de 0°5, à 1°; mais, en somme, cette différence n'est pas très appréciable. La seconde explosion ne peut avoir été provoquée par la première, car les échantillons *c* présentent dans toutes les expériences, le même écart, bien qu'ils aient été chauffés dans le même bain d'huile.

Il est à noter qu'entre l'essai d'Abel et l'essai d'explosion, il n'existe aucun parallélisme; les échantillons *c*, très inférieurs au point de vue de l'essai de stabilité, ont cependant exigé, pour exploser, une température beaucoup plus élevée que les autres échantillons.

Le fait que l'essai répété après un intervalle d'un ou deux mois a toujours fourni des résultats plus élevés est peut-être explicable par une légère perte d'azote pendant le premier essai. Toutefois, il est à remarquer que la stabilité n'est pas diminuée, et qu'elle est, au contraire, fortement augmentée par des chauffages répétés à 80°.

Date de l'essai	Echantillons sans Az ² O ⁴		Echantillons avec Az ² O ⁴		Echantillon- type pour contrôler le papier réactif <i>c</i>
	<i>a'</i>	<i>a''</i>	<i>b'</i>	<i>b''</i>	
A					
7 Janvier 1900 (en minutes) . . .	15	14	17	18	15
Explos.	186°,5	—	186°	—	199°
Temps (en min. et sec.) . . .	4,1	—	4	—	54,0
26 Janvier 1900 (en minutes) . . .	37	40	41	47	15
Explos.	—	186°	—	185°	—
Temps (en min. et sec.) . . .	—	4,42	—	4,40	—
13 mars 1900 (en minutes) . . .	48	47	45	51	14
Explos.	190°	—	188°	—	—
Temps (en min. et sec.) . . .	3,36	—	3,34	—	—
B					
5 Janvier 1900 (en minutes) . . .	15	13	15	12	16
Explos.	186°,4	—	186°	—	—
Temps (en min. et sec.) . . .	4,26	—	4,25	—	—
3 février 1900 (en minutes) . . .	36	34	34	35	15
Explos.	—	186°,5	—	185°,5	—
Temps (en min. et sec.) . . .	—	5,2	—	5	—
13 Mars 1900 (en minutes) . . .	47	49	51	56	15
Explos.	191°	—	190°,5	—	—
Temps(en min. et sec.) . . .	3,5	—	3,4	—	—

L'essai Thomas donne également de meilleurs résultats avec les fulmicotons préparés avec peroxyde d'azote.

Série II. — L'addition de tétrouxyde d'azote a été portée à 9,28 %. Dans cette série d'expériences, nous désirions également déterminer le rendement. Dans ce but, pour éliminer chaque fois l'eau de lavage, la masse était versée sur un filtre en papier relié à une trompe aspirante. Dans la série I, nous avions employé des entonnoirs en porcelaine avec plaques filtrantes, et le fulmicoton restait parfaitement blanc. Dans la série II, une petite quantité de matière brune se rassemblait au fond du filtre, et, en appliquant l'essai d'Abel, le papier réactif se teintait fortement au bout de 3 minutes. Ces mauvais résultats n'étaient évidemment attribuables qu'à la matière brune en question. Nous l'avons éliminée en multipliant les ébullitions avec l'eau. Dans ces conditions, la matière brune passait à travers le filtre en même temps que quelques fibres de fulmicoton, et le tout se déposait lentement au fond du liquide filtré.

La quantité de matière brune était beaucoup trop faible pour pouvoir être étudiée; elle se décomposait à 195° en se carbonisant, mais sans faire explosion. Elle était insoluble dans l'acétone diluée, et différait, par conséquent, de la substance à laquelle Lenk et Cross attribuent l'instabilité du fulmicoton. Comme, d'autre part, cette matière brune se formait dans les deux cas (*a* et *b*), elle ne provenait certainement pas de l'action du tétrouxyde d'azote. Il est probable qu'elle se forme par un surchauffage local de quelques fibres qui gagnent la partie supérieure du récipient pendant l'ébullition. Quoi qu'il en soit, après le traitement que nous avons indiqué, le fulmicoton obtenu était parfaitement blanc, et sa stabilité était satisfaisante.

Dans cette série, les essais ont été faits deux fois (A et B) à des dates différentes et chaque fois sur deux échantillons, comme dans la série I, en maintenant le bain-marie à la température de 80°.

Les deux séries II A et II B concordent avec les résultats de la série I, et montrent que la présence de tétr oxyde d'azote n'abaisse pas l'essai d'Abel. Quant à la différence entre les températures d'explosion, elle est insignifiante. Il est encore intéressant de noter que les résultats de la série II, A et B, bien qu'obtenus à des dates différentes, concordent parfaitement entre eux.

La teneur en azote de l'échantillon *a* était 13,04; celle de l'échantillon *b* 13,09. Ces teneurs sont donc pratiquement les mêmes, mais un peu plus faibles que ne les aurait fournies le mélange acide employé si l'ébullition n'avait pas été prolongée, c'est-à-dire 13,31 à 13,42. Guttmann ⁽¹⁾ avait déjà noté cet abaissement de la teneur en azote par l'ébullition dans la fabrication industrielle, tandis que Bruley ⁽²⁾ après avoir fait bouillir ses produits pendant 260 heures, n'obtenait qu'une diminution de 1 centimètre cube $AzO = 0,06\%$ d'azote.

Série III. — Dans la dernière série, nous n'avions pas pu opérer sur le fulmicoton de nitration maximum, précisément à cause de l'ébullition de 3 jours. Nous avons donc préparé un nouvel échantillon, qui n'a subi qu'un lavage d'un jour à froid et une ébullition de 4 heures. Il contenait 13,37 à 13,35 % d'azote, ce qui représente la teneur de bon fulmicoton commercial. L'essai Abel a donné :

Date de l'essai	Sans Az_2O_4	Avec Az_2O_4
21 Juin 1900 (en min. et sec.) . .	3-3,20	3-3,40
4 Juillet 1900 (en min. et sec.) . .	4-4,15	4-4,19
Explos.	166°	164°
Temps (en min. et sec.)	3,52	3,50

La stabilité est faible; cependant on ne constate aucune différence en faveur de l'échantillon préparé sans tétr oxyde d'azote.

Pour terminer, nous avons déterminé la solubilité. Payen assurait, en effet, que le fulmicoton préparé en présence de tétr oxyde d'azote est soluble dans l'alcool éthéré, tandis que celui préparé en l'absence de ce corps est insoluble. Nous n'avons constaté aucune différence à ce point de vue entre les deux produits, et l'assertion de Payen, qui date d'ailleurs de 1847, doit être définitivement mise de côté.

Tout ce que nous venons d'exposer démontre surabondamment que le tétr oxyde d'azote, ajouté à un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés, même dans la proportion énorme de 9,28 %, n'a aucun effet nuisible sur la stabilité du fulmicoton, contrairement à l'opinion généralement admise. Cependant, pour épuiser définitivement cette question, il convient d'ajouter que le tétr oxyde d'azote a une action destructive sur la cellulose. En faisant agir 100 grammes de tétr oxyde d'azote liquide sur 8 grammes de coton pur pendant 3 jours, dans un récipient entouré de glace, on a obtenu une marque visqueuse; les fibres avaient fortement gonflé et se dissolvaient en grande partie dans l'eau bouillante. La solution ainsi obtenue réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition, et donne avec la phénylhydrazine un précipité insoluble dans les solvants organiques ordinaires. Elle précipite également les sels de plomb, d'argent et de baryum.

Tout ceci justifie pleinement notre conclusion : Le tétr oxyde d'azote (oxydes inférieurs), même en proportion très supérieure à celle où il existe dans les acides nitriques du commerce, n'a aucune action nuisible dans la fabrication du fulmicoton. Il ne modifie en rien la teneur en azote, pas plus que les résultats des essais de stabilité, tels qu'on les pratique ordinairement.

J'aurais vivement désiré pouvoir résoudre la même question pour la nitroglycérine, qui peut se comporter ou ne pas se comporter, à cet égard, comme la nitrocellulose, mais je dois abandonner à d'autres l'étude de cette question. La manipulation de la nitroglycérine est infiniment plus dangereuse que celle de la nitrocellulose, et j'ai donc d'excellentes raisons pour ne pas aborder ce problème dans un laboratoire public que fréquentent à la fois plusieurs centaines d'étudiants.

I. — Manière dont se comportent, à la nitration, les différentes qualités de coton, en particulier au point de vue de la fabrication du coton-collodion.

Jusqu'ici, toutes nos recherches avaient été faites sur la qualité de cellulose la plus pure qui soit connue, c'est-à-dire l'ouate chirurgicale. Il s'agit là, évidemment, d'une matière première dont le prix de revient est beaucoup trop élevé pour la fabrication des nitrocelluloses commerciales.

En général, on utilise les déchets de coton, purifiés mécaniquement et bouillis dans une solution alcaline. Bien entendu, ces déchets proviennent de types de coton fort différents les uns des autres, et quelques fabricants pensent même que les difficultés qu'ils éprouvent à obtenir des produits uniformes proviennent précisément de ces différences de qualité dans la matière première qu'ils reçoivent. En particulier, on admet que ces différences de qualité expliquent le « fait » que, pour un même mélange d'acides (?), on obtient un coton-collodion qui est tantôt soluble et tantôt difficilement soluble.

Si l'on tient compte, d'une part, de la structure compliquée de la molécule de cellulose, et, d'autre part, de la grande variété de structures morphologiques que présente la fibre végétale, même pour les différentes espèces d'un produit unique tel que le coton, on ne peut nier que cette hypothèse, à première vue, ait quelque chance d'être exacte.

En nitrant de la fibre de bois et de la fibre de coton au moyen du même mélange acide, Nettlefold ⁽³⁾ a obtenu des produits différents. La fibre de bois donnait un produit à 11,2 % d'azote et 41,6 % de

(1) Schiess und Sprengmittel. p. 86.

(2) Mémorial des poudres et salpêtres, VIII, 131.

(3) Chem. news., LV, p. 306.

matière soluble, tandis que le coton fournissait un produit de nitration maximum et 8 % seulement de matière soluble. J'ignore si la fibre de bois — c'est-à-dire la « cellulose » de fabrication allemande, préparée à la soude, au sulfate ou au sulfite — est employée quelque part pour la préparation du coton-collodion. Mais, même en nous limitant au coton ordinaire, il est évident qu'on pouvait supposer que les différentes qualités de ce produit se comportaient de façons différentes à la nitration. Et, de fait, c'est l'opinion que j'avais moi-même au moment d'entreprendre mes expériences.

Pour la contrôler, je me suis procuré, dans les principales filatures suisses, des échantillons authentiques des différents types de coton commercial. Ces échantillons ont été purifiés mécaniquement, lavés comme dans la fabrication du fulmicoton et nitrés avec le même mélange acide (63,84 d'acide sulfurique, 16,96 d'acide nitrique et 19,20 d'eau), en observant des conditions identiques pour toutes les expériences. En même temps, nous avons nitré un échantillon de notre « ouate chirurgicale chimiquement pure ».

Les résultats ont été les suivants :

Numéros	Désignation commerciale	Azote %	Solubilité dans l'alcool éthéré %	Rendement %
1	Ouate chirurgicale chimiquement pure.	11,76	100	159
2	Coton américain « Middling fair »	11,56	100	157
3	Coton américain « Floride »	11,67	100	153
4	Coton égyptien blanc « Abassi »	11,69	100	155
5	Coton égyptien jaune naturel	11,61	100	154

Ceci montre, contrairement à ma propre supposition, qu'il n'y a pas de différence essentielle dans la qualité du coton-collodion obtenu au moyen de ces types de produits extrêmement différents. Ils sont tous complètement solubles; l'écart entre les teneurs extrêmes en azote n'est que de 0,13 % pour les cotons commerciaux, et de 0,20 si on les compare à l'ouate pure. Ce dernier écart s'explique sans peine par la pureté même de l'ouate chirurgicale, qui ne contient que 0,05 % de cendres, alors que les cotons commerciaux en renferment en moyenne 0,5 %. Mais, même dans ces conditions, la différence entre les résultats extrêmes est encore absolument négligeable au point de vue industriel.

Les résultats variables observés dans la fabrication de la nitrocellulose, et spécialement dans la fabrication du coton-collodion, ne doivent donc pas être attribués à la variation de qualité du coton employé, mais probablement à une variation dans les conditions de la nitration, peut-être au point de vue de la température, et beaucoup plus probablement au point de vue de la teneur en eau du mélange acide employé.

Les recherches que j'ai décrites montrent, en effet, que les différences, même légères, dans la proportion d'eau peuvent avoir une grande influence sur les résultats. Cette influence est certainement bien supérieure à celle que peuvent produire des variations, même beaucoup plus grandes, des autres conditions de la nitration.

Notes sur l'analyse des explosifs.

Par M. F. W. Smith, directeur du California Powder Works.

(Journal of the American Chemical Society, XXIII, n° 8, p. 585.)

DÉTERMINATION DU SOUFRE

Pour la dynamite-gélatine contenant de 1 à 3 % de soufre, on emploie la méthode suivante :

On pèse environ 2 grammes d'échantillon dans un creuset en argent de 100 centimètres cubes de capacité. On le remplit aux 2/3 d'une solution alcoolique de soude caustique et l'on chauffe doucement au bain-marie, jusqu'à ce que la nitroglycérine soit décomposée. On évapore alors à sec.

On ajoute 40 grammes de potasse caustique solide, 5 grammes de nitrate de potasse, et on fond le contenu du creuset sur un bec de gaz, jusqu'à ce que toutes les matières organiques aient été oxydées. On dissout la masse dans l'acide acétique dilué, on filtre pour séparer une petite quantité de matière insoluble et on précipite ces sulfates par le chlorure de baryum, en employant les précautions habituelles. Les résultats concordent très bien.

MÉTHODE INDIRECTE POUR LE DOSAGE DE LA NITROGLYCÉRINE DANS LA DYNAMITE-GÉLATINE, etc.

On épuise complètement par le chloroforme 15 grammes d'échantillon dans un appareil Soxhlet, et on détermine la perte de poids. Dans une autre portion, on détermine l'humidité par dessiccation sur l'acide sulfurique pendant cinq jours, des expériences très précises ayant montré que la nitroglycérine ne se volatilise pas d'une façon appréciable dans un dessiccateur.

Une autre portion de 2 grammes environ est soigneusement épuisée par l'éther dans un petit vase de Bohême. L'éther est versé sur un filtre et l'épuisement est recommencé trois ou quatre fois. On abandonne le liquide filtré à l'évaporation spontanée, et, au besoin, on active cette évaporation à l'aide d'un courant d'air. Lorsque l'éther est évaporé, on ajoute environ 6 centimètres cubes d'une solution

de sulfure d'ammonium et 10 centimètres cubes d'alcool. On chauffe doucement au bain-marie jusqu'à ce que la nitroglycérine soit décomposée, puis on ajoute environ 250 centimètres cubes d'eau et une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour donner une réaction fortement acide; on filtre et on lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus de réaction acide. On lave ensuite le précipité à l'alcool fort et au chloroforme, en recueillant le liquide de filtration dans une capsule de platine tarée. On évapore à basse température et on sèche à 50° C., jusqu'à poids constant. Le contenu de la capsule est alors transféré dans un creuset d'argent, et le soufre est déterminé comme il est dit dans le paragraphe précédent. L'augmentation de poids de la capsule, diminuée de la quantité de soufre, représente les substances solubles dans le chloroforme, à l'exception de la nitroglycérine, de l'humidité et du soufre.

Il suffit d'ajouter à ces substances l'humidité et le soufre déterminés sur l'échantillon primitif, puis de retrancher cette somme du total des matières solubles dans le chloroforme, pour avoir la proportion de nitroglycérine.

En recommençant cet essai, on peut déterminer, sur le résidu de la capsule de platine, la résine, la paraffine, etc...

SUR L'EMPLOI DU NITROMÈTRE DE LUNGE

Etalonnage du nitromètre. — Il y a deux méthodes de calibrage du nitromètre : l'une, que j'appellerai *méthode absolue*, l'autre, que j'appellerai *méthode empirique*. Cette dernière a été imaginée par le Dr Clarence Quinam, de San-Francisco.

La première consiste à admettre dans le tube de réduction une quantité d'air telle que, étant ramenée à 0° C. et à la pression de 760 millimètres, elle occupe un volume de 100 centimètres cubes.

On pèse alors une quantité convenable de nitrate, qu'on décompose à la manière ordinaire, en introduisant l'oxyde nitrique dans le tube mesureur et en réglant la pression, de manière à porter le volume d'air dans le tube de réduction à 100 centimètres cubes, tandis que la surface du mercure dans le tube mesureur est au même niveau que la surface du mercure dans le tube de réduction. Si on le juge préférable, on peut faire coïncider le niveau du mercure dans le tube mesureur avec le niveau du mercure dans le tube du réservoir, de façon à obtenir dans le tube mesureur une pression égale à la pression atmosphérique. On lit alors le volume d'oxyde nitrique et on le réduit aux conditions normales par les calculs ordinaires.

En dehors des erreurs de manipulation, l'exactitude des résultats que fournit cette méthode est affectée :

- A, par l'exactitude du baromètre ;
- B, par l'exactitude du thermomètre ;
- C, par l'exactitude de la graduation du tube de réduction ;
- D, par l'exactitude de la graduation du tube mesureur ;
- E, par l'exactitude des poids sur lesquels on opère.

Il est évident que le travail de calibrage de tous les instruments employés serait considérable, si l'on n'admettait pas l'exactitude des instruments que l'on trouve dans le commerce.

La méthode empirique peut être résumée de la façon suivante : On commence par purifier un échantillon de nitrate de potasse jusqu'à ce qu'il n'indique plus trace de matières étrangères par les essais habituels. On le sèche alors, et on en décompose une quantité connue. L'oxyde nitrique obtenu est dirigé dans le tube mesureur. On fait alors varier la quantité d'air dans le tube mesureur jusqu'à ce que le volume de l'oxyde nitrique corresponde à peu près à celui que l'on a calculé d'après la quantité de nitrate employé. On ferme alors le tube à réduction, et l'on procède à une série d'analyses du nitrate de potasse, en faisant varier légèrement chaque fois le poids de la prise d'essai. Dans chaque cas, on note le facteur correctif à employer pour parfaire la teneur de 100 % (Voir l'exemple ci-dessous). Les variations extrêmes dans ces déterminations ne doivent pas excéder 0,05 %. De cette série de déterminations, on déduit le facteur correctif à employer pour toutes les analyses.

Exemple. — 0,5078 gr. KAZO_3 a donné 111,7 cc d'oxyde nitrique AZO .

Log. 111,7	0,04805
» 0,5078	0,70569
Log. de centimètre cube par gramme	0,34236

0,5057 gr. KAZO_3 a donné 111,2 cc. AZO .

Log. 111,2	0,04610
» 0,5057	0,70389
Log. de centimètre cube par gramme	0,34221

0,5058 gr. KAZO_3 a donné 111,2 cc. AZO .

Log. 111,2	0,04610
» 0,5058	0,70398
Log. de centimètre cube par gramme	0,34212

La moyenne de ces logarithmes donne : log. centimètre cube par gramme = 0,34223, correspondant à 219,9. La correction est obtenue par la proportion 221,0 : 219,9, le premier de ces nombres représentant le nombre théorique de centimètres cubes par gramme de nitrate de potasse.

Log. 221,0	0,34428
» 219,9	0,32223
	0,00205

En d'autres termes, dans chaque analyse, la mantisse du logarithme représentant le nombre de centimètres cubes par gramme, c'est-à-dire la proportion d'azote, doit être augmentée de 0,00205.

Exemple. — 0,5913 gr. de fulmicoton a donné 119,1 cc. de AzO .

Log. 119,1	0,07591
» 0,5913	0,77181
	<hr/>
	0,30410
	0,00205
	<hr/>
	0,30615

Ce nombre correspond à 202,3 cc. par gramme, ou à 12,71 % d'azote. L'avantage de cette méthode repose sur ce fait que les sources d'erreurs constantes A et E sont éliminées, puisqu'on n'emploie ni thermomètre, ni baromètre. Les poids peuvent être inexacts, pourvu qu'ils soient toujours les mêmes pour l'appareil employé. La graduation des tubes peut être à la fois inexacte et variable. En fait, ils pourraient même être grossièrement inexacts sans que l'exactitude des résultats en soit affectée si l'on effectue des corrections séparées pour chaque point des tubes mesureurs.

L'objection que l'on peut présenter à cette méthode est qu'il y a de grandes difficultés à préparer un nitrate de potasse pur, ne présentant pas une trop faible teneur en azote, par suite de la présence de matières étrangères, et ne présentant pas une teneur trop élevée par suite de la présence de nitrate de soude. Ces objections peuvent être éliminées en préparant des échantillons purs de nitrate de potasse au moyen de produits de provenances différentes. Tous devront accuser la même teneur en azote. En second lieu, on peut préparer un échantillon de nitrate de soude et déterminer indépendamment le facteur correctif au moyen de cet échantillon. Dans les limites des erreurs expérimentales, ce facteur devra être le même que le facteur correctif déterminé au moyen du nitrate de potasse.

Exemple. — 0,4302 gr. de nitrate de soude a donné 112,5 cc. AzO .

Log. 112,5	0,05115
» 0,4302	0,63367
	<hr/>
	0,41748
Log. centimètre cube théorique pour AzO^3Na . . .	0,41954
	<hr/>
	0,00206

Enfin, comme troisième contrôle, on peut employer un échantillon de nitroglycérine pure et sèche.

Autrefois, dans mon usine, le tube de réduction était établi au moyen d'un baromètre, ce qui était une erreur. En effet, dans ce cas, un échantillon de nitrate de potasse, purifié avec le plus grand soin, donnait 99 % de pureté, et un échantillon de nitrate de soude, également purifié avec le plus grand soin, donnait la même teneur. J'ai donc abandonné ce système, pour faire usage du facteur correctif. Il est, en effet, manifeste que les deux nitrates, même après de nombreuses purifications, puissent encore ne pas titrer 100 %; mais il est fort improbable que le taux de leur impureté soit le même, et dans le même sens.

En été, par temps chaud, il est avantageux d'avoir un facteur correctif un peu important. De cette manière, le gaz peut être mesuré presque à la pression atmosphérique, et l'on évite d'exercer un effort sur le robinet, et par conséquent d'occasionner des fuites.

L'oxyde nitrique peut être mesuré sec ou humide; mais ce dernier état est préférable. Dans ce cas, il suffit de laisser quelques gouttes d'eau dans chaque tube. Comme la tension de la vapeur d'eau est la même dans chaque tube, on peut la négliger dans les calculs.

L'acide sulfurique employé dans l'opération au nitromètre doit être exempt de fer et d'oxyde d'azote. Il doit titrer 94 à 95 % de monohydrate. Dans l'acide à 98 %, l'oxyde nitrique est, en effet, facilement soluble.

Nouvelle méthode pour le dosage de la nitrocellulose soluble dans le fulmicoton et les poudres sans fumée.

Par M. K. B. Quinan.

(*Journal of the American Chemical Society*, XXII, p. 258.)

Il peut être intéressant, pour ceux qui s'occupent de cette question, de rappeler les deux principales méthodes employées pour le dosage de la nitrocellulose soluble dans le fulmicoton et les poudres sans fumée. Ce sont : la méthode dite *aliquote* et la méthode dite *résiduelle*. Cette dernière a été adoptée comme méthode officielle par le gouvernement des États-Unis.

La première méthode peut être résumée comme suit :

Un poids connu (environ 1 gramme) de l'échantillon bien sec et finement divisé de fulmicoton ou de poudre sans fumée est placé dans un récipient de forme convenable, muni d'un bouchon fermant hermétiquement, et on le traite par 250 centimètres cubes d'un mélange de 2 volumes d'éther pour 1 volume d'alcool. On agite avec soin jusqu'à ce que toute la nitrocellulose soluble soit passée en solution. On prélève une portion aliquote de cette solution, que l'on place dans une petite fiole d'Erlenmeyer tarée, de 100 centimètres cubes de capacité. On évapore à sec à la température de 65° C., en portant à température du séchage final à 100° C. On pèse de nouveau la fiole d'Erlenmeyer, l'augmentation

de poids donne la quantité de nitrocellulose soluble pour le volume de solution employé. Un calcul simple permet d'établir le résultat pour l'échantillon lui-même.

Bien que j'aie adopté cette méthode dans mon laboratoire, et qu'elle donne des résultats exacts, les chances d'erreurs sont nombreuses et variées, et il faut déployer beaucoup d'attention pour les éviter.

La seconde méthode, ou méthode *résiduelle*, donne de très mauvais résultats. En voici la description exacte, copiée sur le texte même de l'instruction officielle communiquée par le gouvernement des Etats-Unis.

« On traite environ 1,5 gr. de l'échantillon sec et finement divisé, dans un vase couvert ou tout autre récipient convenable, par 250 centimètres cubes d'un mélange de 1 volume d'alcool absolu chimiquement pur et 2 volumes d'éther aussi anhydre que possible et chimiquement pur. L'action doit être prolongée pendant 2 heures au moins, en agitant fréquemment (4 heures sont souvent nécessaires pour obtenir une dissolution complète). Le récipient est maintenu couvert, afin d'éviter les pertes par évaporation. On laisse déposer le résidu, et on décante le liquide surnageant sur un filtre en amiante préparé au moyen de fibres d'amiante bien purifiées. Ce filtre est placé dans le col d'une fiole ou protégé de toute autre manière convenable pour éviter les pertes de solvant par évaporation pendant la filtration.

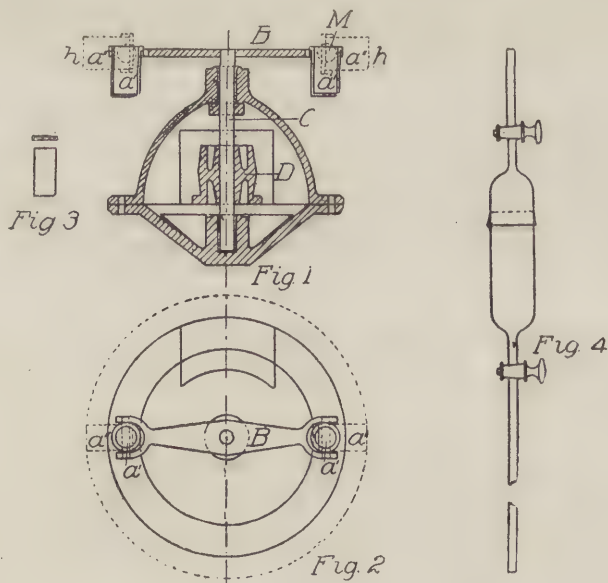
« Le résidu qui n'a pas été dissout est traité de nouveau par 200 centimètres cubes du mélange d'alcool et d'éther, et l'on agite encore jusqu'à ce que l'épuisement soit complet; on laisse ensuite reposer. Le liquide clair peut être décanté et le résidu jeté sur le filtre d'amiante. On le lave bien à plusieurs reprises à l'alcool éthéré.

« Le filtre est alors partiellement séché à 40° C. et la dessiccation est complétée à la température de 100° C. pendant 2 heures. La perte (moins les matières volatiles, s'il s'en trouve) représente la nitrocellulose soluble. »

La principale difficulté que l'on éprouve dans ce mode opératoire est la filtration de la matière colloïdale épaisse formée par le mélange de fulmicoton et d'alcool éthéré. Il est, pratiquement, impossible de faire passer ce colloïde à travers un filtre d'amiante sans l'aide d'une forte pression. L'opération est, en outre, extrêmement longue, car la filtration est toujours très lente, même dans les conditions les plus favorables. Une autre objection, que l'on puisse faire à cette méthode, est qu'elle exige généralement quatre ou cinq jours, ce qui la rend inapplicable dans l'industrie.

Dans ce qui précède, je me suis borné à indiquer les lignes générales des méthodes actuellement en usage et d'énumérer les objections qu'elles suggèrent. C'est pour tourner ces difficultés que j'ai imaginé la méthode suivante, que l'on peut appeler « méthode centrifuge ».

Autant que je puis le savoir, la théorie de la sédimentation centrifuge n'a jamais été appliquée à ce sujet particulier. L'application de cette théorie à l'analyse de la poudre sans fumée peut être résumée de la façon suivante (voir la figure ci-contre).



L'arbre vertical C porte à son extrémité supérieure un bras horizontal B, et à son extrémité inférieure une poulie de commande D. Aux deux extrémités du bras horizontal B sont fixés deux récipients cylindriques *a a'* montés sur pivots latéraux, de façon à pouvoir prendre une position horizontale lorsque l'appareil est en mouvement. Ces récipients, qui sont en acier, mesurent 5 centimètres de diamètre intérieur et 10 centimètres de hauteur. Le bras horizontal a 42,5 c. de longueur totale, et fait 2 000 tours à la minute. La force centrifuge totale au point *h* est d'environ 200 kilogrammes. Le prix d'un appareil de ce genre est d'environ 550 francs, compris les appareils accessoires, c'est-à-dire :

1° Une pipette à vide (fig. 4), dont l'ampoule a environ 169 millimètres de longueur et 44 millimètres de diamètre.

2° Des vases en aluminium (fig. 3) de 47,3 millimètres de diamètre intérieur et de 105 millimètres de hauteur.

Mode opératoire. — On pèse dans un verre de montre environ 1 gramme de l'échantillon de fulmicoton sec et finement divisé, et on le fait passer dans un des vases en aluminium, qui a été préalablement nettoyé et séché. On peut, d'ailleurs, peser directement l'échantillon dans ce vase. On ajoute 50 centimètres cubes d'alcool et l'on agite, de manière à amener la substance en suspension. On ajoute alors 100 centimètres cubes d'éther et l'on agite de nouveau pendant quelques minutes (voir plus loin les indications particulières sur les solvants à employer).

Après avoir retiré l'agitateur, le vase en aluminium contenant la solution est placé dans un des récipients *a a'* de la machine centrifuge (fig. 1) et recouvert d'une simple plaque en aluminium. Dans l'autre récipient de la machine centrifuge, on place un second vase en aluminium contenant un autre échantillon qui a été traité comme je viens de le dire. De cette façon, on peut conduire deux analyses à la fois.

On met alors la machine en marche, d'abord lentement, puis plus rapidement, et l'on maintient la pleine vitesse pendant 12 minutes. J'ai observé que ce temps était suffisant pour assurer la complète sédimentation de toutes les matières insolubles en suspension dans le liquide.

On arrête graduellement la machine et on retire les vases en aluminium des récipients mobiles. Toute la matière insoluble se trouve rassemblée au fond et le liquide limpide qui surnage peut être retiré jusqu'à 6 millimètres environ du fond du vase. Cette opération se fait au moyen de la pipette représentée par la figure 4, et dans laquelle on a fait le vide auparavant, au moyen d'une pompe à air. L'extrémité inférieure de la pipette étant plongée dans le liquide clair, et le robinet inférieur étant ouvert, la solution claire monte immédiatement dans le tube et passe dans l'ampoule de la pipette. En abaissant graduellement la pipette, on peut amener dans l'ampoule la presque totalité du liquide sans remuer le précipité qui se trouve au fond du vase. Si, d'ailleurs, il en était autrement, on en serait aussitôt averti par le trouble du liquide montant dans le tube. En ce cas, on ferme immédiatement le robinet inférieur, de façon à éviter l'entrée du liquide trouble dans l'ampoule; on ouvre ensuite le robinet supérieur, et, lorsque la pression est rétablie dans l'ampoule, on ouvre de nouveau avec soin le robinet inférieur pour faire écouler dans le vase en aluminium quelques gouttes de liquide qui entraînent avec elles toute matière en suspension qui aurait pu pénétrer dans le tube. De cette façon, on évite toute perte de matière insoluble.

Il reste maintenant dans le vase en aluminium 10 à 15 centimètres cubes de solution colloïdale, et, au fond, une mince couche de matière insoluble. On détache cette matière insoluble au moyen d'un agitateur, on agite doucement, on rince l'agitateur au moyen d'un mélange d'alcool éthylique et on rince également les bords du vase avec le même liquide. On ajoute 50 à 75 centimètres cubes de solvant, on agite de nouveau, on replace le vase dans le centrifuge et on recommence l'opération comme il a été dit ci-dessus.

Cette opération doit être répétée plusieurs fois jusqu'à ce que toute trace de matière insoluble ait été éliminée. Sept ou huit opérations suffisent généralement pour atteindre ce but. Certains échantillons, renfermant une forte proportion de matière insoluble, peuvent exiger jusqu'à douze opérations, et même davantage.

Lorsque l'extraction est achevée, la matière insoluble est transférée dans un creuset de Gooch taré; on sèche à 100° et l'on pèse. On peut, si on le préfère, sécher et peser directement la matière insoluble dans le vase en aluminium qui a servi à l'opération. La difficulté de cette opération est que le vase en aluminium ne peut pas être calciné.

Cette méthode d'analyse exige 1 à 2 heures, sans compter le temps nécessaire à la dessiccation. La durée moyenne d'une analyse est de 1 heure et quart. A chaque épuisement, la viscosité de la solution diminue; la sédimentation est donc beaucoup plus rapide à la fin qu'au début de l'analyse. Par exemple, la première solution obtenue est un colloïde épais, et la sédimentation exige 10 à 12 minutes, tandis que la seconde sédimentation n'en exige que 8 environ.

Cette méthode est également applicable au dosage de la nitrocellulose soluble dans l'acétone. L'opération est exactement la même; le solvant seul diffère.

Les résultats obtenus sont très exacts, très concordants, et la méthode est extrêmement rapide.

Les analyses suivantes ont été faites sur un échantillon de nitrocellulose contenant une proportion connue de matière insoluble :

Numéro de l'analyse	Matière insoluble trouvée %	Matière insoluble réelle déterminée par la méthode aliquote %
2664	0,54	0,69
2665	0,50	
2666	0,59	
2667	0,53	

La manœuvre de la machine centrifuge exige une force d'environ un demi-cheval; elle peut être construite pour être actionnée à la main.

Pour rendre les analyses du laboratoire comparables aux résultats de la pratique industrielle, il faut que les solvants employés soient de même composition que ceux employés dans la fabrication en grand. Il faut, cependant, faire en sorte que ces solvants soient exempts de matières volatiles seulement au-dessus de 100° C.

VARIA

(Nouvelle dioptrique des rayons visuels)

Théorie nouvelle de la lunette de Galilée.

Par M. G. Quesneville.

Docteur ès sciences, Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie,
Directeur du *Moniteur scientifique*.

[1 Brochure in-8° de 52 pages : Prix 2 fr. — Librairie scientifique A. Hermann, 6 et 12, rue de la Sorbonne, Paris.]

Nous reproduisons l'avant-propos qui mettra le lecteur au courant du sujet traité et des résultats auxquels l'auteur est arrivé.

AVANT-PROPOS

Nous avons donné en 1900 dans le *Moniteur Scientifique* une introduction sur ce sujet qui s'adressait pour la première partie aux ophtalmologistes et pour la lunette de Galilée aux physiiciens. Nous laissons aujourd'hui de côté ce qui regarde la première partie, trop étendue pour pouvoir être encore publiée, et nous ne nous occuperons que de la théorie nouvelle de la lunette de Galilée, car il est urgent de voir disparaître de l'enseignement officiel l'accumulation d'erreurs auxquelles a donné lieu cette théorie et dont la figure 1 est la synthèse.

Le lapsus que nous avons signalé pour la première fois, lapsus de construction géométrique commis de tout temps, par suite d'une idée erronée sur les rayons qui pénètrent dans l'œil, est de suite mis en pleine lumière par la comparaison des deux figures suivantes extraites toutes les deux des ouvrages classiques.

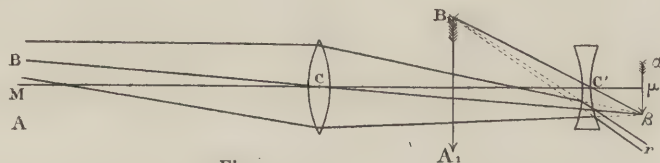


Fig. 1.

La première figure est de Daguin (*fig. 1639, p. 375, t. IV, 3^e édition*) dans sa description de la lunette de Galilée, la seconde a été donnée par Verdet (*Cours de physique, t. II, p. 210, fig. 385*) à propos du microscope solaire.

Les rayons incidents $C\beta$, $A\beta$ viennent se couper en β sous un angle ω . Si i et r , i' et r' sont les angles d'incidence et de réfraction des deux rayons, on a : $\frac{\sin i}{\sin r} = n = \frac{\sin i'}{\sin r'}$. Or, il est facile de voir que l'on a, entre les rayons incidents, la relation $i' = i + \omega$, il en résulte que toujours $r' > r$. Par conséquent, le rayon $A\beta$ réfracté vient toujours couper le premier rayon $C\beta$ réfracté en B' comme l'indiquait exactement la figure 2 et jamais en B_1 , ainsi que l'ont admis tous les auteurs de la Théorie de la lunette de Galilée.

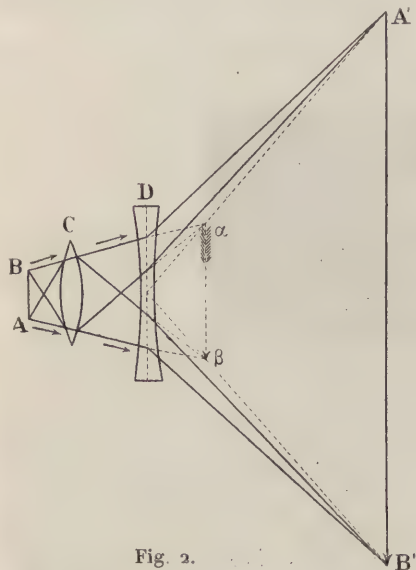


Fig. 2.

La dernière construction seule est exacte, car des faisceaux donnant une image réelle $\alpha\beta$, peuvent être déplacés par un prisme (la lentille biconcave est un double prisme) de manière à transporter en $A'B'$ l'image optique d'une lentille convergente, mais jamais une image réelle de projection β d'un point B n'a pu être transformée par un prisme en une image B_1 , EN DEÇA du prisme, entre l'oculaire et l'objectif, c'est-à-dire en une image virtuelle comme dans la figure 1.

En rapprochant encore la première figure de celle (*fig. 3*) que les rares auteurs qui ont montré comment les rayons pénétraient dans l'œil ont donnée (Dr S. Czapski. — *Théorie des instruments d'optique*, p. 250, Breslau, librairie Trewendt, 1893), il devenait visible que la figure classique (1) était basée sur une double erreur :

1° On avait construit l'image *virtuelle* avec des rayons donnant une image réelle A'B' de projection, de photographie ;

2° On avait pris pour rayons visuels des rayons qui ne *pénètrent pas dans l'œil* d'après la propre figure du D^r Czapski.

Les auteurs se sont divisés en deux groupes : les uns figuraient l'image virtuelle, mais supprimaient prudemment l'œil, se trouvant dans l'impossibilité d'y faire pénétrer les rayons divergents. Les autres, comme le D^r Czapski, donnaient la marche des rayons visuels mais ne figuraient par l'image virtuelle (fig 3).

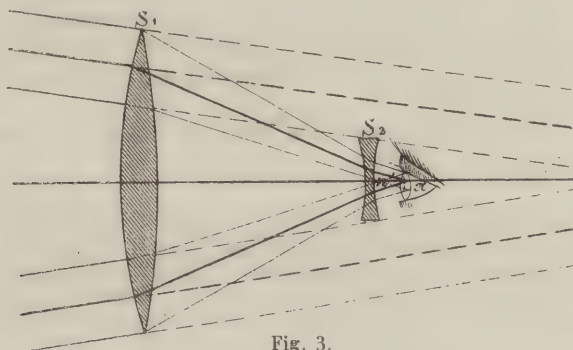


Fig. 3.

Nous ne parlons pas des anciens auteurs qui avaient été réduits à prendre *un objet* de dimensions micrométriques pour représenter, en donnant à la pupille des dimensions énormes, à la fois l'image virtuelle et les rayons pénétrant dans l'œil. (fig. 73, p. 218 de l'ouvrage du D^r S. Czapski).

Comme les objets que l'on vise avec la lunette de Galilée sont des paysages, des monuments, de dimensions *plus grandes* que l'objectif, la marche des rayons qui en viennent et pénètrent dans l'œil est bien celle que donnait la figure du D^r Czapski.

Du reste une expérience très simple montre que l'on ne pouvait pas adopter un autre tracé pour les rayons visuels.

Si l'on place un diaphragme de 1 à 1 et demi millimètre d'ouverture tout contre l'oculaire de la lunette de Galilée et qu'on regarde derrière le diaphragme, à l'intensité lumineuse près fonction de l'ouverture, on observera *avec le même grossissement*, si l'on prend comme point de repère un diaphragme de la lunette.

Donc c'était uniquement avec des rayons *convergents* comme ceux du D^r Czapski pénétrant dans l'œil que l'on devait obtenir l'image de l'objet sur la choroïde.

La figure suivante de Violle plus précise que celle de Daguin et qui est celle enseignée dans tous les lycées et collèges est donc complètement fausse.

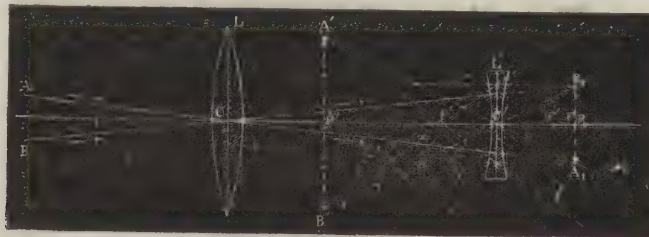


Fig. 4.

Depuis que nous avons fait paraître notre introduction où nous indiquions tous ces faits, le D^r Czapski nous a écrit que dans son ouvrage il n'a *nulle part* cité la figure schématique (fig. 4) de Violle *qui est fausse* « for Allem aber erwähne ich ausdrücklich nicht die *Figur*, sondern die *Darlegung* Violle's. Die rein schematische, fig. 421 (p. 641) bei Violle ist *falsch*, seine Darstellung seit 643/4 aber halte ich auch heute noch für *richtig* ». Nous avons répondu au D^r Czapski qu'il était regrettable qu'il n'eût pas signalé plus tôt et en particulier dans son ouvrage la fausseté de la figure classique donnée par Violle, fausseté dont il parlait pour la première fois dans la lettre qu'il nous écrivait ; et qu'il était difficile d'admettre qu'avec une figure fautive acceptée actuellement par tout le monde, on ait pu représenter exactement le grossissement des objets éloignés par la formule

$$G = \frac{F}{f}$$

admise par lui *encore* comme exacte « noch richtig » uniquement sans doute, parce qu'il l'a donnée dans son ouvrage, comme tous les auteurs du reste, et qu'il n'a pas la ressource aujourd'hui de la renier comme il renie la figure de l'ouvrage de Violle. Nous verrons que la formule théorique du grossissement était complètement inexacte comme la figure classiquement reconnue fautive, après nous, par le Dr Czapski.

Il suffisait du reste de faire remarquer que la formule ci-dessus donnait le grossissement de la lunette astronomique dans laquelle l'oculaire est une *loupe*, et que l'on avait commis une grosse erreur en ne tenant aucun compte des propriétés des lentilles *divergentes* d'après lesquelles les images *virtuelles* sont placées entre le foyer principal F' et la lentille C' et non au-delà du foyer principal, en P' comme dans la figure de Violle. L'image virtuelle des auteurs ne répondait à aucune image virtuelle des lentilles divergentes.

Et c'est ce qui explique les variétés de constructions des physiciens. Les anciens plaçaient logiquement l'image virtuelle à la vision distincte des observateurs, qui pour les presbytes se trouvait au-delà de l'objectif.

On voit un exemple de ce tracé dans la figure 53, p. 218 de la « Théorie des instruments d'optique » du Dr S. Czapski.

S. Czapski fait remarquer que la plupart des figures de la lunette de Galilée sont incorrectes sur tout parce que l'on n'a pas placé l'image virtuelle entre les deux lentilles. Il donne comme exemple cette figure de son livre, où l'image virtuelle a de ce fait des dimensions quatre fois trop grandes.

F. Mossotti, d'après Czapski, a donné la première figure exacte de la lunette de Galilée (Nuova teoria degli stromenti ottici, Pisa 1859, p. 55 et 87). Ont aussi fait paraître certaines discussions sur la lunette de Galilée : N. Lubimoff (Carl's Repert. 8, p. 336 et Pogg. Ann. 148, p. 405, 1873); Bredichin et Bohn (Carl's Rep. 9, p. 97, 108, 307); Pscheidl (Carl's Rep. 18, p. 686) et Bohn (Exner's Rep. 19, p. 243); Czapski (Zeitsch. f. Instrkde 7, p. 409, 1887, 8, p. 102, 1888); G. Ferrari (Fundamenteigenschaften... p. 419) et Billotti (Theoria... p. 137).

S. Czapski a passé en revue tous ces mémoires. Aussi lorsqu'il conclut « in Violle's Lehrbuch der physik die fraglichen Verhältnisse richtig dargelegt gefunden » (p. 251), nous devons donc à notre tour conclure que la formule du grossissement ci-dessus reproduite est la synthèse de toutes les recherches sur la lunette de Galilée.

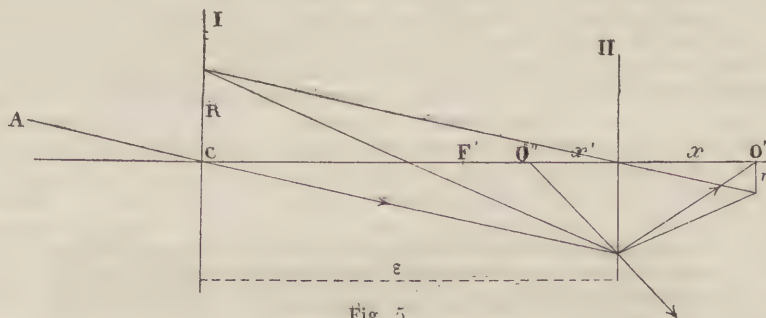


Fig. 5.

Les auteurs modernes plaçaient l'image virtuelle entre l'objectif et l'oculaire comme on le voit dans les figures de Daguin et de Violle. Or, si les anciens avaient eu pour eux cette circonstance atténuante d'ignorer le rôle de la lentille divergente dans la vision distincte, rôle analogue à celui dont nous avons prouvé pour la première fois l'existence dans notre théorie nouvelle de la loupe, s'ils avaient commis l'erreur de croire que l'on visait l'image virtuelle formée, ils étaient au moins logiques avec eux-mêmes en enseignant que l'image virtuelle que l'on a crue jusqu'ici être celle de l'objet se trouvait placée à la vision distincte. Quant aux auteurs modernes, eux, ils laissaient croire que leur image virtuelle était à la vision distincte de l'observateur, mais n'insistaient pas sur ce sujet scabreux. En effet avec une jumelle de théâtre de 9 centimètres dans son plus grand tirage, un presbyte dont la vision distincte minima est à 40 centimètres, voit très nettement un objet éloigné. L'image virtuelle des auteurs modernes en deçà de l'objectif n'est donc pas à la vision distincte. Alors quelle est cette vision distincte si c'est l'image virtuelle que l'on vise ? Quelle est cette position d'une image virtuelle basée sur une grossière erreur de construction ? Car si le Dr Czapski avoue que la figure de Violle est fautive, il ne dit pas où est l'erreur.

Nous allons de suite le montrer.

Les auteurs qui ont construit la figure 4 en représentant un rayon AC, paraissant après réflexion dans la lentille biconcave venir de $F'A'$, ont montré qu'ils avaient complètement oublié comment l'on calcule dans toutes les lunettes la position de l'anneau oculaire. Dans la lunette

astronomique (fig. 5) en particulier AC est un rayon qui vient de l'infini. Or, ceci n'empêche pas les auteurs d'enseigner avec raison que le rayon qui vient tomber sur la lentille convergente II semble venir du point C, centre optique de l'objectif I, et que l'on a la position x de l'anneau oculaire par la relation

$$\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{x} = \frac{1}{f}$$

ε étant l'écartement des deux lentilles, f le foyer principal de II. Supposons que la lentille II soit biconcave, alors c'est toujours le point C qui semble avoir fourni le rayon réfracté, qui après réfraction paraît venir d'un point O' donné par la formule des lentilles divergentes

$$\frac{1}{x'} - \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{f};$$

par conséquent la figure (4) était fausse parce que *jamais les rayons réfractés ne pouvaient être considérés comme venant du foyer principal F'*. Pour que l'on eût $x' = f$ il aurait fallu que $\varepsilon = \infty$, c'est-à-dire que l'objectif fût à une distance infiniment grande de l'oculaire. Tel est le genre d'erreurs commises dans la lunette de Galilée ! Et en effet, on ne devait pas oublier les propriétés les plus élémentaires des lentilles divergentes, d'après lesquelles l'image virtuelle d'un point C était située en O', foyer conjugué de C, entre la lentille II et F' (foyer conjugué de l'infini) et non au-delà de F', comme la figure 4 l'indiquait. Pourquoi les auteurs anciens et modernes en sont-ils arrivés à oublier volontairement les propriétés les plus connues des lentilles divergentes ? La raison en est bien simple. En plaçant comme ils savaient qu'ils devaient le faire l'image virtuelle entre un foyer principal de 5 à 6 centimètres et l'oculaire, ils ne pouvaient s'expliquer la vision nette de l'image virtuelle de l'objet qu'ils croyaient viser, quand l'œil était tout contre la lentille divergente, c'est-à-dire à 3 ou 4 centimètres de cette image. Ceci montre bien qu'anciens et modernes étaient persuadés qu'ils se trouvaient en présence de l'image virtuelle de l'objet visé et alors ils avaient une tendance naturelle à placer cette image virtuelle à la vision distincte de l'observateur. Tel est un des points les plus importants que nous avons éclairci aujourd'hui. Nous n'avions pas abordé ce sujet jusqu'ici, ayant réservé pour plus tard la question de la vision nette.

Dans ce qui a paru dans le *Moniteur scientifique* en 1900, nous n'avions examiné que la déviation des rayons qui coïncidaient avec ceux de l'image virtuelle, visée avant l'intercalation de l'objectif. Cela suffisait ayant réservé l'examen de la vision nette, et nous avons montré toutes les erreurs commises même dans ces conditions simplifiées, soit dans la marche des rayons visuels, soit dans le calcul du grossissement et rétabli les propriétés exactes des deux lentilles en montrant que l'objectif seul grossissait les objets, l'oculaire diminuant le grossissement. Il nous restait à expliquer la vision nette quand l'image virtuelle est située entre le foyer principal et l'oculaire, c'est-à-dire à 3 ou 4 centimètres de l'œil. Et c'est alors que nous avons de suite conclu, comme l'auraient fait les auteurs s'ils avaient songé à construire pour l'objectif et le cristallin l'anneau oculaire, que la seule image virtuelle formée était celle de l'objectif, puisque celui-ci était interposé entre l'objet et la lentille divergente. Quand on est à la vision distincte de l'objet on n'est donc pas à la vision nette de l'image virtuelle de l'objectif, la seule qui puisse se former. On ne devait pas oublier lorsque l'on construit l'image virtuelle d'un point que *rien n'est intercalé* entre ce point et la lentille divergente, dans toutes les théories données. On ne pouvait donc avoir que l'image virtuelle des diaphragmes placés *entre l'objectif et l'oculaire* et non celle des objets *au-delà* de l'objectif.

La figure suivante (fig. 6) nous a alors donné toute la théorie de la lunette de Galilée. — En regardant à travers l'objectif seul, l'œil placé en K en deçà de l'image optique, voyait une fraction h de l'objet H et non l'objet tout entier dont l'image de projection était H', comme on l'enseignait. Cette fraction faisait image dans l'œil en h_1 en avant de la choroïde, vision trouble. En intercalant la lentille divergente l'image h_1 , était reportée en h_2 , et comme on obtenait la position de h_2 en fonction du tirage ε , il suffisait de donner un tirage tel que h_2 fût exactement sur la choroïde. L'image β_2 de b sur la choroïde n'était bien entendu formée que par un faisceau très dilué de rayons partis de b , venus de la *partie supérieure de l'objectif* comme dans la figure 3 du Dr Czapski, et ayant les dimensions de l'ouverture pupillaire, c'est-à-dire que les rayons bC qui ont servi à déterminer la position de β_2 n'entrent pas dans l'œil (le diaphragme iris du reste les arrêterait) et par suite vont former une image photographique, dans la téléphotographie à l'aide de la lunette de Galilée.

La figure actuelle convient au cas où l'observateur K est en deçà de l'image optique de l'objet H, c'est l'observation habituelle dans la lunette de Galilée.

La théorie de la lunette de Galilée devait donc être complètement refaite et l'on peut s'étonner que les milliers de professeurs qui l'enseignent périodiquement ne s'en soient pas aperçus. De tout temps en effet les étudiants leur faisaient cette objection à laquelle ils ne répondaient pas. Comment donc les rayons *divergents* (fig. 4) passant *au-dessous* du centre optique C' de l'oculaire et venus de l'image virtuelle A' pénétraient-ils dans l'œil ? La figure du Dr S. Czapski montrait

que seuls ceux passant *au-dessus* du centre optique de l'oculaire pouvaient aller faire image sur la choroïde, que l'objection était exacte, et que l'ancien tracé des rayons visuels à ce seul point de vue n'avait pas le sens commun. A cette objection on pouvait joindre cette remarque : L'image virtuelle dans les lentilles divergentes est en deçà du foyer principal, pourquoi donc est-elle au delà (fig. 4) pour un observateur qui regarde à travers une telle lentille dans la théorie actuelle ? Enfin en notant encore la contradiction des figures 1 et 2 qui au point de vue purement géométrique devaient être les mêmes, on peut donc dire que la théorie actuelle de la lunette de Galilée n'a été qu'une accumulation d'erreurs, dues à ce premier fait, l'oubli du tracé des rayons visuels dans l'œil considéré comme une lentille convergente, et à ce second fait l'ignorance complète du rôle des deux lentilles dans l'interprétation du grossissement et de la vision nette. Mais, et ceci va jeter une profonde stupeur parmi tous ceux qui jusqu'ici ont donné la théorie que nous avons rappelée, le fait primordial qui résulte de notre figure, est que *jamais l'objet visé à travers deux lentilles, la première convergente, la seconde divergente n'a fourni d'image virtuelle*. La seule image virtuelle R' formée est celle de l'OBJECTIF R , C' image virtuelle de C . De plus les rayons venus de cette image virtuelle (x' , foyer conjugué de C') font toujours leur image x'' au-delà de la choroïde quand on est à la vision distincte de l'objet visé ; à la vision nette de l'image virtuelle, on n'a qu'une vision trouble de l'objet. Ainsi, *jamais on n'a visé d'image virtuelle*, quand on a voulu voir nettement un objet avec la lunette de Galilée. L'image virtuelle de l'objectif pouvait donc être sans inconvénient bien en deçà de la vision distincte, à quelques centimètres de l'œil pour les oculaires à court foyer comme les propriétés de ces lentilles nous l'indiquaient. Quant au rôle de la lentille divergente sur l'image de projection h_1 dans le système convergent objectif-cristallin (fig. 6) il fut exactement le même que celui que les auteurs ont décrit dans le microscope solaire et représenté par la figure 2. De même qu'en intercalant ici la lentille divergente D entre l'objectif et l'image de projection $z\beta$ on a reporté celle-ci en $A'B'$ sur un écran ; de même (fig. 6) la lentille divergente intercalée entre l'objectif et l'image de projection h_1 a reporté cette image en h_2 sur la choroïde jouant le rôle d'écran. Les droites menées par les extrémités de h_2 et le point nodal K' étant des lignes de direction de la vision, l'angle ω_1 , qui sous-tend l'image virtuelle de l'objectif est donc l'angle visuel après réfraction à travers l'ensemble des deux lentilles, et comme l'angle visuel avant réfraction si l'objet est éloigné est ω , le grossissement sera défini comme dans la lunette astronomique par le rapport de ces deux angles ou plutôt de leurs tangentes.

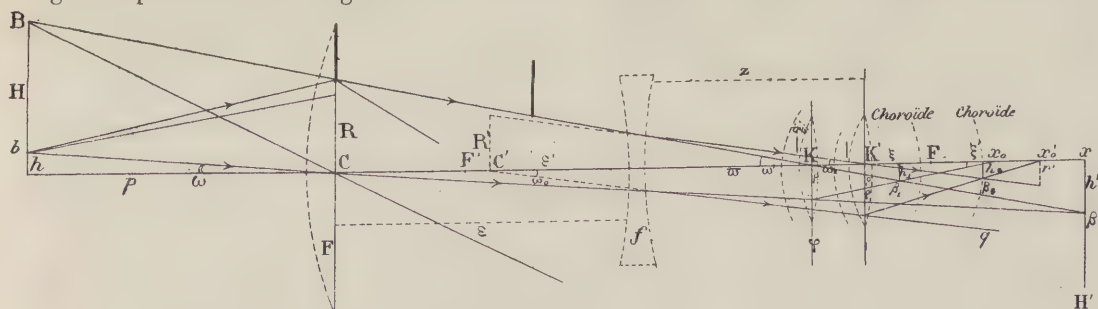


Fig. 6.

En même temps nous pouvons formuler cette loi qui donne toute la théorie de la vision à travers les lentilles et qui, si elle avait été connue, aurait empêché les auteurs de commettre la série d'erreurs que nous avons relevées dans la lunette de Galilée. Cette loi est la suivante. Quels que soient le nombre et la nature des lentilles interposées entre un objet et l'œil qui vise cet objet à travers celles-ci, la *première* lentille tournée vers l'objet déterminera *seule* la nature de l'image. C'est ainsi que dans le microscope solaire, dans la lunette de Galilée, la lentille convergente étant tournée vers l'objet, on a toujours eu une image réelle de projection, parce que la lentille divergente dévie les rayons, mais ne modifie pas la nature de l'image qui réelle reste réelle.

Lorsque de même on regarde avec une jumelle par le gros bout, la lentille divergente étant tournée vers l'objet, c'est toujours une image virtuelle, du même côté que l'objet, qui se forme et que l'on vise même quand on intercale une lentille convergente entre l'objectif et l'œil. Il en résulte donc que dans la lunette de Galilée on ne visait *jamais d'image virtuelle de l'objet* (qui ne pouvait exister) et que toute l'ancienne théorie basée sur cette hypothèse de la vision d'une image virtuelle devait être rejetée *a priori*.

La véritable théorie de la lunette de Galilée que nous allons développer sera représentée par l'ensemble des figures 2, 3, et 6. La théorie classique actuelle avec les grossières erreurs que nous avons relevées est représentée par les figures 1 et 4.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 7 avril. — Note de M. de FREYCINET accompagnant la présentation d'un ouvrage qu'il vient de publier « Sur les principes de la Mécanique rationnelle ».

— M. FILIPPI soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre « La conquête de l'air. »

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage de M. Duchaussoy ayant pour titre : « Observations météorologiques de Victor et Camille Chandon à Montdidier (1783-1869). »

— Sur la différenciation de la série de Fourier. Note de M. Léopold FEJER.

— Sur les conditions de stabilité des automobiles dans les courbes. Note de M. PETOT.

— Oscillations propres des réseaux de distribution. Note de M. BRILLOUIN.

— Sur la relation $\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = K$. Note de M. de FORCRAND.

Si on détermine en grandes calories la chaleur de volatilisation moléculaire de l'ammoniaque liquide on trouve qu'à 240°5 absolus, soit au point d'ébullition sous 760 millimètres, la valeur de L est de 5,73 cal.; celle de S étant de 1,95 on a $L + S = 5,73 + 1,95 = 7,680$ cal. nombre trouvé à partir des chlorures métalliques ammoniacaux. On a $\frac{L+S}{T} = \frac{7,680}{240 : 5} = 31,93$.

C'est-à-dire un nombre très près du nombre 32, valeur donnée par les chlorures ammoniacaux pour $\frac{Q}{T}$ ou pour $\frac{q}{\theta}$. C'est donc dans le cas de l'ammoniaque la démonstration directe de la loi déjà énoncée il y a un an : « Dans tous les phénomènes physiques ou chimiques, la chaleur de solidification d'une molécule d'un gaz est proportionnelle à sa température absolue de volatilisation sous la pression de 760 millimètres. »

— Sur la classification et les poids atomiques du Néon, de l'Argon, du Krypton et du Xénon. Note de M. WILDE.

Le Néon, l'Argon, le Krypton et le Xénon sont des éléments venus de l'azote et appartiennent à la série $H \times 7^n$, $n = 3, 6, 9$. Comme la densité du Néon 9,96 est actuellement anormale on peut l'identifier avec le premier membre 7 de la série $H \times 7^n$, on a alors la suite :

Ne	7
Az	14
Ar	21
Kr	42
Xe	63

— Sur un type de composés du glucinium. Note de M. LACOMBE.

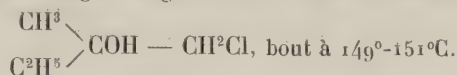
Tous les homologues supérieurs de l'acétate de glucinium ont pu être préparés par l'action de l'acide sur le carbonate de glucinium. Ces sels sont du type A^6Gl^4O . A représentant un radical d'acide gras. On a vainement tenté de préparer les sels gras normaux $(CH^3CO^2)^2Gl$; on n'a pas réussi davantage à obtenir avec les acides minéraux forts, des sels du type A^6Gl^4O . Toutefois ce dernier type n'est pas exclusivement organique. Debray a décrit, en effet, un carbonate double de glucinium et d'ammonium de formule $(CO^3)^3Gl^4O + 3CO^3(AzH^4)^2 + H^2O$.

— Sur la constitution des chlorhydrines. Note de M. Marc TIFFENEAU.

Dans cette note l'auteur confirme la loi de Markownikoff qui a démontré que dans l'action de $ClOH$ sur le propylène l'oxyhydrile se porte toujours sur le carbone le moins hydrogéné. Pour cela

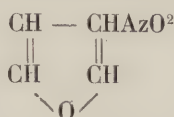
il a préparé la chlorhydrine du métho-éthénylbenzène $\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} > C = CH^2$ par action de $ClOH$, le dérivé

ainsi obtenu a été identifié avec la chlorhydrine qui se forme par action du phénylbromure de magnésium sur la chloracétone et décomposition par l'eau. Les deux corps perdent de l'eau par simple distillation à la pression ordinaire en donnant C^6H^5Cl bouillant à 213-215°. On obtient aussi la chlorhydrine isobutylénique par l'action des dérivés organomagnésiens sur la monochloracétone, une nouvelle chlorhydrine a été préparée en faisant réagir $BrMgC^2H^5$ sur la monochloracétone, cette chlorhydrine



— Sur la nitration du furfurane et sur un dérivé de l'aldéhyde nitrosuccinique. Note de M. MARQUIS.

Lors de la nitration du furfurane, en solution d'anhydride acétique, il y a ouverture du noyau et formation d'une monocétine de l'aldéhyde nitrosuccinique. La pyridine peut agir sur celle-ci en refermant le noyau par enlèvement des éléments de l'acide acétique et en donnant un nitrofurfurane dont la constitution est évidemment :



— Sur un nouveau mode de préparation de l'oxygène. Note de M. JAUBERT.

Il suffit pour cela de décomposer par l'eau un mélange de peroxyde de sodium solide avec un permanganate soluble ou un hypochlorite où une trace d'un sel de Ni ou de Cu ou bien on peut encore employer une poudre orangée provenant de la peroxydation de l'alliage liquide de sodium et de potassium.

— La loi de Mendel et l'hérédité de la pigmentation chez les souris. Note de M. CUÉNOT.

— Sur la structure et le mode de multiplication des Flagellis du genre *Herpetomonas* Kent. Note de M. Louis LÉGER.

— Sur les *Daniellia* de l'Afrique occidentale et sur leurs produits résineux, leur rapport avec le Hammout ou encens du Soudan français. Note de M. Ed. HECKEL.

Les produits résineux connus dans l'Afrique tropicale occidentale sous les noms indigènes de *Bungo*, *Thiévi* et anglais de *Frankincense* sont produits par les *Daniellia thurifera* (Bennett) et *D. oblonga* (Olivier). D'autre part le produit de ces végétaux se confond avec la résine *Hammout*, signalée pour la première fois en 1894 par le Dr Rançon.

— Sur l'influence sismique des plissements armoricains dans le nord-ouest de la France et dans le sud de l'Angleterre. Note de M. de MONTESSUS de BALLORE.

— Sur une application nouvelle du principe de la chronophotographie et sur la construction des cartes d'isonomales barométriques pour servir à l'étude cinématographique des mouvements généraux de l'atmosphère. Note de M. GARRIGOU-LAGRANGE.

M. J. AMANN adresse un Mémoire sur « la dépression de la tension superficielle des urines pathologiques ».

Séance du 14 avril. — M. LE PRÉSIDENT annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Alfred Cornu, membre de la section de physique, décédé le 12 avril à la Chansonnerie, près Romorantin. M. Alfred Cornu était entré en 1860 à l'Ecole Polytechnique, il avait été nommé membre de l'Académie des sciences, en 1878, à 37 ans.

— Recherches sur les forces électromotrices. Note de M. BERTHÉLOT.

On sait d'une manière générale qu'entre la chaleur qui correspond à la force électromotrice E d'une pile et la chaleur chimique apparente qui serait dégagée en dehors de la pile par la réaction dont la pile est le siège dans les mêmes conditions d'ailleurs, il existe une différence qui dépend de la variation d'entropie entre le système des corps initiaux et celui des corps finaux, étant admise l'hypothèse fondamentale de la réversibilité des réactions. Cette différence est exprimée par la formule $E - Q =$

$T \frac{dE}{dT}$. La quantité Q comparée au travail de la force électromotrice, c'est à-dire à la chaleur voltaïque représente une certaine somme d'effets, dont un seul en réalité répond à la combinaison chimique proprement dite : soit, dans le cas le plus simple, la réaction qui associe l'hydrogène et l'oxygène libres, pour former l'eau pure ; ou bien encore le chlore libre et le potassium libre pour former le chlorure de potassium cristallisé. Une semblable chaleur de combinaison, indépendante de toute complication due à l'action d'un dissolvant tel que l'eau, est la seule, à proprement parler, qui mérite le nom de chaleur chimique véritable. Dans tous les cas, on sait qu'une portion de la chaleur mise en jeu au cours de ces phénomènes n'est pas utilisable dans les transformations chimiques ; c'est ce qu'on appelle l'entropie. Il convient dès lors dans toute comparaison des quantités de chaleur qui y sont dégagées, d'en retrancher la différence des entropies, à chaque température, entre le système des corps composés et le système des composés. C'est-à-dire la différence des sommes

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T'}$$

La chaleur voltaïque comprend tous les changements d'état physiques et chimiques susceptibles de se produire non seulement à la température actuelle des expériences mais sur tous les corps mis en réaction, depuis le zéro absolu jusqu'à cette température actuelle, notamment la formation et la dissociation partielle ou totale des composés connus ou inconnus entre les corps réagissant et entre ces corps et leurs dissolvants, c'est-à-dire des composés qui prennent naissance en se décomposant pendant cet intervalle de température.

C'est pourquoi l'on a pu constater que la chaleur voltaïque pouvait être tantôt égale à la chaleur chimique apparente, tantôt plus petite, tantôt, au contraire, plus grande.

Les effets de ces phénomènes divers accomplis depuis le zéro absolu jusqu'à la température ordinaire, se trouvent réunis et confondus dans l'évaluation des différences d'entropie. Il serait cependant de la plus haute importance d'en exécuter une analyse exacte, pour l'intelligence des réactions accomplies dans les conditions ordinaires et plus spécialement dans les réactions électrolytiques. C'est ce que l'auteur a essayé de faire dans les limites où la chose est possible dans des expériences destinées à étudier les forces électromotrices développées par des éléments de pile constitués à l'aide de simples mélanges liquides, sans recourir à l'attaque des métaux libres ou des sels métalliques proprement dits ; et à définir les relations entre ces forces électromotrices et les quantités de chaleur développées par de semblables mélanges.

— Sur le théorème fondamental de la théorie des fonctions abéliennes. Note de M. Paul PAINLEVÉ.

— Résistance due aux vagues satellites. Note de M. de BUSSY.

Commission chargée de juger le concours du Grand-Prix des sciences mathématiques pour 1902. MM. Emile Picard, Poincaré, Jordan, Appell, Painlevé.

Prix Bordin (Sciences mathématiques). MM. Poincaré, Painlevé, Picard, Jordan, Darboux.

Prix Francœur. MM. Poincaré, Picard, Appell, Jordan, Darboux.

Prix Poncelet. MM. Poincaré, Picard, Jordan, Darboux, Appell.

Prix extraordinaire de six mille francs. MM. Guyon, Maurice Lévy, de Bussy, Sébert, Bouquet de la Grye.

Prix Montyon (mécanique). MM. Léauté, Maurice Lévy, Sarrau, Boussineq, Sébert.

Prix Plumey. MM. Maurice Lévy, Guyon, Léauté, Sarrau, Sébert.

Prix Guzman. MM. Janssen, Loewy, Callandreaux, Wolf, Faye.

Prix Lalande. MM. Loewy, Wolf, Janssen, Callandreaux, Radau, Faye.

— M. COLVIS soumet à l'Académie un Mémoire ayant pour titre : « Machine Gramme à intensité sans cesse variable et sa combinaison avec une bobine d'induction. Nouvelle disposition du faisceau aimanté dans les bobines d'induction ».

— M. BOUTARICQ adresse une note relative au développement d'insectes qui dévastent les oseraies des départements de la Gironde et du Lot-et-Garonne.

— Principe d'un nouveau réfractomètre interférentiel. Note de M. G. SAGNAC.

— Quelques remarques sur la théorie de l'arc chantant de Duddell. Note de M. Paul JANET.

— Variation du spectre des étincelles. Note de M. EGINITIS.

— Diffusion rétrograde des électrolytes. Note de M. THOVERT.

— Sur la réaction magnétique de l'induit des dynamos. Note de M. VASILESCO-KARPEN.

— Remarques sur le fonctionnement des cohérents et des auto-cohérents. Note de M. O. ROCHEFORT.

— La sensation lumineuse en fonction du temps. Note de MM. BROCA et SULZER.

— Valeurs de la résistance électrique, de l'indice de réfraction et du pouvoir rotatoire de sérums sanguins normaux. Note de MM. DONGIER et LESAGE.

— Sur la composition des hydrates des gaz. Note de M. de FORCRAND.

La relation $\frac{Q}{T} = 30$ dans laquelle Q est la chaleur de formation de l'hydrate solide à partir du gaz et de l'eau solide, et T la température (absolue) pour laquelle l'hydrate a une tension de 760 millimètres permet de résoudre très simplement le problème posé dans la plupart des cas. 1° T' peut être déterminé assez exactement par mesure directe, alors $Q = 30 T'$ — d'autre part, on peut connaître la chaleur de formation Q' à partir de la molécule gazeuse et de l'eau liquide soit par une détermination directe, soit par le calcul au moyen de la formule de Clapeyron. Or, Q' est toujours plus grand que Q et on diffère exactement par la chaleur de solidification des n molécules d'eau combinées à la molécule gazeuse, on aura donc :

$$Q' = Q + n \times 1430 \quad n = \frac{Q' - Q}{1430}.$$

Enfin, le cas où la mesure directe de T' n'est pas possible, par exemple, pour les hydrates de CO_2 , CH_4 , etc., parce que T' est inférieur à 273° , on peut encore l'obtenir au moyen de la formule de Clapeyron :

$$Q' = 0,002 \log \frac{P}{160} \cdot \frac{t \times T'}{t - T'},$$

Q' étant connu, et P étant une des tensions de la courbe mesurée à une température t supérieure à T' .

On peut aussi faire le raisonnement suivant :

$$Q = L + S + q \quad \text{et} \quad \frac{q}{1000} = \frac{\theta}{D} = \frac{T' - T}{D}$$

T étant la température d'ébullition du gaz sous 760 millimètres et D l'équivalent thermique de la vaporisation (en moyenne $33^\circ,33$). On aura donc : $Q' = L + S + n1430 + \frac{T' - T}{D} \times 1600$; Q' est déduit des courbes de dissociation, ou fourni par une mesure directe.

T' est obtenu par les mêmes courbes ou bien calculé comme plus haut.

T est généralement connu ou peut être calculé par les tensions de vapeur.

Quant au terme $(L + S)$, chaleur de solidification de la molécule gazeuse, il peut être le plus souvent mesurée directement. Cependant si on ne connaissait pas $L + S$, on pourrait encore en déduire la valeur de l'égalité $L + S = 30 T$.

— Action de l'hydrogène sur l'amalgame de sodium. Note de M. GUNTZ.

En chauffant de l'amalgame de strontium dans un courant d'hydrogène, il se fait, comme l'auteur l'a déjà indiqué, de l'hydrure de strontium au moyen duquel on peut obtenir du strontium par chauffage dans le vide vers 900° . Lorsqu'on chauffe, dans le vide vers 900° , SrH_2 contenu dans une nacelle en fer placée à l'intérieur d'un tube en nickel mince pour protéger les parois du tube de porcelaine, on constate que l'hydrure se décompose lentement en perdant de l'hydrogène, mais le strontium fondu reste partiellement seulement dans la nacelle, car à cette température la tension de vapeur du métal est déjà considérable. Le strontium volatilisé se dépose sur le nickel et sur la porcelaine; on ne peut le détacher de la porcelaine, qui est attaquée et où il adhère fortement. Tout près de la nacelle, sur le nickel il y a une partie du tube où le dépôt de métal se fait lentement sur l'hydrure et dont on peut détacher facilement une lame mince de strontium. Lorsqu'on veut opérer la décomposition de l'hydrure dans un courant d'hydrogène vers 1300° , température où la tension de dissociation est supérieure à la pression atmosphérique, il faut chauffer l'hydrure dans un creuset de fer profond fermé incom-

plètement, afin que le métal soit préservé d'une volatilisation trop rapide par une couche d'hydrure fondu. On obtient alors un produit d'aspect métallique, mais qui contient un peu d'hydrure dissous.

— Sur les combinaisons de l'alumine et du sesquioxyde de chrome. Note de M. DUBOIN.

En 1888, M. Lecoq de Boisbaudran a établi les circonstances dans lesquelles l'alumine se combine à l'oxyde de chrome et a conclu de ses expériences que dans le rubis ce dernier composé se trouve à l'état de sesquioxyde. Cependant une série d'expériences qui font l'objet de la présente note ont démontré que la quantité d'oxyde de chrome que l'on peut combiner à l'alumine est plus grande qu'on ne pouvait s'y attendre d'après les expériences de M. Lecoq de Boisbaudran ; mais elles confirment la conclusion de ce chimiste relative à l'état de l'oxyde de chrome dans le rubis. Pour séparer l'oxyde de chrome non combiné à l'alumine, il suffit de chauffer le mélange d'alumine et d'oxyde de chrome avec du chlorate de potassium jusqu'au rouge blanc, l'oxyde de chrome disparaît totalement en laissant l'alumine.

— Sur les produits de dédoublement des acides amidotartriques. Note de M. ARNAUD.

L'acide cétoxime-tartrique donne deux acides amidés isomères quand on le traite à 100° par l'acide sulfurique. En chauffant le mélange de ces deux acides à 170° avec de l'acide chlorhydrique fumant, on obtient quatre produits de dédoublement qui sont l'undécylamine et l'acide pimérique d'une part ; l'acide laurique et l'acide ϵ -amidocaproïque d'autre part.

— Sur le diacétylbenzoyléthane et l'acétylméthylphénylfurfurane. Note de M. MARCH.

Dans une précédente note l'auteur a donné la préparation du diacétylbenzoyléthane ou phénacylacétylcétone (C. R. t. CXXXIII, p. 45) auquel il a attribué la formule $(\text{CH}^3 - \text{CO})^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$. L'étude de ce corps a démontré qu'il se conduisait tantôt comme une dicétone β , tantôt comme une dicétone γ . En tant que dicétone β , il se combine à l'hydroxylamine, à la phénylhydrazine, à la semicarbazide en fournissant des isoxazols et des pyrazols ; elle donne aussi les réactions des dicétones 1 : 3, avec les alcalis, l'acétate de cuivre, le perchlorure de fer, le carbonate de sodium. En tant que dicétone γ , elle peut fournir un produit de déshydratation par perte d'une molécule d'eau, l'acétylméthylphénylfurfurane et se combiner avec l'ammoniaque en solution alcoolique en donnant naissance à un phényl-2-acétyl-4, méthyl-5-pyrrol-1.

— Sur le méthoéthénylbenzène. Note de M. TIFFENEAU.

Le méthoéthénylbenzène se prépare par la déshydratation du diméthylphénylcarbinol obtenu lui-même en faisant réagir l'acétone sur le bromure de phénylmagnésium ou l'iodeure de méthylmagnésium sur l'acétone ou sur l'éther benzoïque. Le méthoéthénylbenzène bout à 160-162° ; $D_4 = 0,9231$. Par hydrogénation au moyen du sodium dans l'alcool absolu il donne de l'isopropylbenzène. Il est transformé par MnO^4K en acides formique et acétique et acétophénone. Il fixe deux atomes de Br et donne un dérivé dibromé. Toutefois, quand on le fait bouillir avec un excès d'eau en présence de carbonate de baryum, le dibromométhoéthénylbenzène donne un glycol- α possédant une fonction alcool primaire qui fournit le phényl- α -propanal quand il chauffe avec l'acide sulfurique au quart. Traité par l'iode et l'oxyde mercurique, le méthoéthénylbenzène fournit une iodhydrine que l'azotate d'argent transforme en phénylacétone ; dans les mêmes conditions le propénylbenzène donne du phényl- α -propanal.

— Sur l'acide oxyisopropylphosphinique. Note de M. MARIE.

L'auteur indique dans cette note un procédé pour obtenir cet acide à un plus grand état de pureté que celui obtenu par le procédé qu'il a déjà donné. Il consiste à oxyder par le chlorure mercurique l'acide isopropylhypophosphoreux obtenu par l'action de l'acide hypophosphoreux sur l'acétone.

— Action des combinaisons organomagnésiennes sur les éthers β -cétoniques. Note de M. V. GRIGNARD.

Il résulte de cette note qu'en présence des combinaisons organomagnésiennes : 1° L'éther acétylacétique réagit uniquement sous sa forme énolique ; 2° Ses dérivés monoalcoylés se présentent vraisemblablement comme un mélange de deux formes cétoniques et énolique ; 3° Les produits de condensation des aldéhydes avec l'éther acétylacétique possèdent la formule de Claisen.

— Sur la faune ichthyologique du bassin de l'Adour. Note de M. G. de SAINT-PAUL.

— Sur l'origine épithélioglandulaire de cellules séminales. Note de M. LOISEL.

— Sur l'identité générique du *Zygodia axillaris* Benth et des *Baissea*. Note de M. HUA.

— Traitement du rachitisme par l'huile de foie de morue lécithinée. Note de M. CARRIÈRE.

— Recherches sur les variations provoquées dans la toxicité de certains composés minéraux ou organiques suivant les groupements chimiques auxquels ils sont liés dans leurs composés solubles. Note de M. MARC LAFFONT.

— M. Firmin LARROQUE adresse une note : « Sur les ondes hertziennes dans les orages ».

— M. Emm. POZZI-ESCOT adresse une note intitulée : « Etudes sur le mécanisme de la réduction des nitrates chez les végétaux, intervention d'une action diastasique. »

Séance du 21 avril. — Sur quelques phénomènes de polarisation voltaïque, par M. BERTHELOT.

— Sur les procédés destinés à constater l'action électrolytique d'une pile. Note de M. BERTHELOT.

— Sur les fonctions abéliennes à multiplication complexe. Note de M. HUMBERT.

— Résistance aux vagues satellites. Note de M. de BUSSY.

— Sur les Daniellia et leur appareil sécréteur. Note de M. GUIGNARD.

Les Daniellia contiennent des canaux sécréteurs dans le bois ; c'est là une particularité qui a échappé à M. Heckel.

— Nouvelles observations sur la flore fossile du bassin de Kousnetz (Sibérie). Note de M. ZEILLER.

Il résulte de l'examen approfondi d'échantillons fossiles recueillis dans le bassin de Kousnetz que l'on peut attribuer, sans hésitation, au Permien la flore fossile de l'étage moyen de ce bassin.

M. BERTHELOT est désigné comme délégué de l'Académie des Sciences à la Commission du *Journal des savants*. Espérons que ce Journal n'en mourra pas comme les *Annales de Chimie et de Physique* qui, florissantes sous la direction de Dumas, Pasteur, Wurtz, Verdet, sont en train de rendre l'âme, faute d'abonnés, avec MM. Berthelot, Moissan, Mascart. Quand, pendant vingt ans, comme disait Cahours, on publie le même mémoire dans les *Annales de Chimie et de Physique*, ça fait fuir les lecteurs.

« L'ENNUI NAQUIT UN JOUR DE L'UNIFORMITÉ ».

Commissions des prix pour 1902.

Prix Valz. MM. Lœwy, Janssen, Callandreau, Wolf, Radau.

Prix Janssen. MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Callandreau, Faye.

Prix Damoiseau. MM. Callandreau, Radau, Lœwy, Wolf, Faye.

Prix Binoux. MM. Guyon, Bouquet de la Grye, Grandidier, de Bussy, Bassot.

Prix Hébert. MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle, Potier.

Prix Montyon (statistique). MM. Haton de la Goupillière, Alfred Picard, Rouché, de Freyeinet, Laussedat, Brouardel.

Prix Jecker. MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller.

Prix Fontannes. MM. Gaudry, Marcel Bertrand, de Lapparent, Zeiller, Michel Lévy.

Prix Gay. MM. Bouquet de la Grye, Bassot, de Lapparent, Laussedat, Grandidier.

Prix Desmazières. MM. Bornet, Van Tieghem, Guignard, Bonnier, Prillieux.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL présente un volume posthume de M. Joseph Bertrand intitulé « *Eloges Académiques* ».

— M. Albert GAUDRY présente un nouveau volume du système silurien de la Bohême.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le quatrième trimestre 1901. Note de M. J. GUILLAUME.

— Sur la déformation continue des surfaces. Note de M. J. TZITZEICA.

— Lois de déformation, principes de calcul, règles d'emploi scientifique du béton armé. Note de M. RABUT.

En résumé, le béton armé se déforme selon des lois, plus précises et plus simples qu'on ne l'a cru, facilement expliquées par les propriétés de ses matériaux. De ces lois résultent des principes de calcul et des règles d'emploi d'un caractère scientifique très pur.

— Sur une nouvelle méthode pour la mesure optique des épaisseurs. Note de M. MACÉ DE LÉPINAY.

— Sur l'absorption de la radioactivité par les liquides. Note de M. Th. TOMMASINA.

— Sur la formation d'images négatives par l'action de certaines vapeurs. Note de M. P. VIGNON.

L'auteur a réalisé des images négatives en faisant agir des vapeurs ammoniacales sur des linges imprégnés d'une mixture obtenue en incorporant de la poudre d'aloès à l'huile d'olive. On sait que l'aloès contient un principe qui brunit en s'oxydant sous l'influence des alcalis en atmosphère humide. (C'est cette expérience qui a permis d'expliquer la formation de l'image du Christ sur le suaire de Turin que l'on dit être le vrai suaire qui a enveloppé Jésus-Christ après son embaumement).

— Sur un cas de rupture moléculaire par le brome. Note de M. FOSSE.

Lorsqu'on le naphtyldinaphthoxanthène par le brome en solution, soit dans du bromoforme, soit dans de l'éther acétique à la température du bain-marie, la molécule est brisée, il y a formation d'une part de l'hyphobromite de dinaphthoxanthonium et d'autre part de bromo-1-naphtyl-2.

— Sur quelques dérivés de la dialdéhyde fumarique. Note de M. MARQUIS.

L'acétine de l'aldéhyde nitrosuccinique est décomposée à chaud vers 80° en acide acétique, acide azoteux et en un produit de nature aldéhydique qui reste dissous dans l'eau. Ce composé aldéhydique dont on a pu préparer l'hydrazone fusible à 236-237° C., l'oxime Pf : 220° C., le dérivé benzoylé qui fond à 165°, peut être considéré comme la dialdéhyde fumarique. Toutefois cette aldéhyde n'a pu être isolée en raison de sa rapide décomposition et de ce qu'elle est très soluble dans l'eau et distille avec cette dernière.

— Sur la transformation du pain tendre en pain rassis. Note de M. LINDET.

Le phénomène de la transformation du pain tendre en pain rassis qui produit la désagrégation et l'émission de la mie est dû, non seulement à la rétrogradation de l'amylodextrine, mais aussi à la présence de l'empois d'amidon qui est devenu moins muqueux et au raccornissement du grain.

— Sur les *Fecampia* (Giard), turbellariés endoparasites. Note de MM. CAULLERY et MESNIL.

— Sur un nouveau rhizocéphale parasite des *Alpheidae*. Note de M. COUTIÈRE.

— Actions pathogènes et actions tératogènes. Note de M. Etienne RABAUD.

— Nouveaux essais de pathogénèse expérimentale chez les Amphibiens. Note de M. BATAILLON.

— Sur la forme primitive des corps cristallisés. Note de M. WALLERANT.

Dans tous les corps cristallisés il existe un parallépipède jouissant des propriétés suivantes : Une particule complexe exerce sur un point situé sur un côté, soit sur une diagonale, soit sur une diagonale d'une face de ce parallépipède, une action parallèle au rayon vecteur du point. Pour tout point situé dans une face ou dans un plan diagonal l'action se trouve dans la même face, dans le même plan diagonal. Ce parallépipède qui possède la même symétrie que la particule complexe, est la forme primitive du corps cristallisé.

— Sur la constitution géologique du Maroc occidental. Note de M. BRIVES.

En résumé, les terrains primaires et secondaires se retrouvent dans le Maroc occidental avec les mêmes caractères et le même faciès qu'en Algérie.

— Les récentes découvertes de S. A. S. le prince de Monaco aux Baoussé-Roussé. Un nouveau type humain fossile. Note de M. VEARNEAU.

Dans les fouilles entreprises dans les grottes des Baoussé-Roussé, près de Menton, on a mis à découvert, au lieu dit *Grotte des Enfants*, à une profondeur de 7,75 m., deux squelettes qui prouvent que,

parmi nos ancêtres, nous devons compter des individus à type négroïde. En souvenir de la localité où ces squelettes ont été trouvés et en l'honneur du prince de Monaco, on a désigné ce nouveau type sous le nom de *type de Grimaldi*.

— Recherches sur la reproduction expérimentale de races parasites des plantes chez les Bactéries banales. Note de M. LÉPOUTRE.

L'auteur est arrivé à produire des maladies attribuées à des bactéries, dont la plupart ont été considérées comme spécifiques, au moyen de bactéries banales ou de mucédinées qui peuvent devenir virulentes et causer de véritables infections dans les cultures végétales. Il suffit pour cela de diminuer la résistance de l'individu ou des tissus végétaux par une nutrition appropriée ou par immersion dans des solutions salines qui neutralisent l'acidité cellulaire et permettent la pénétration des microbes.

Séance du 28 avril. — M. LE PRÉSIDENT fait part à l'Académie de la mort de M. Filhol, membre de la section de zoologie.

— Etudes sur les piles fondées sur l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs. Dissolvants communs. Action des acides sur les bases. Note de M. BERTHELOT.

— Sur le traitement des fièvres palustres par l'arsenic latent. Note de M. A. GAUTIER.

L'auteur préconise, ainsi qu'il l'a déjà indiqué, l'emploi du méthylarsinate de sodium pour le traitement des fièvres palustres. Ce sel peut se prendre par voie stomacale ou être administré sous forme d'injection sous cutanée.

— Cultures des betteraves fourragères au champ d'expériences de Grignon, en 1900-1901. Note de MM. DÉHÉRAIN et DUPONT.

D'après les résultats fournis par deux années d'expériences on peut dire que les betteraves sucrières sont décidément supérieures aux anciennes fourragères, qu'en outre, les cultivateurs des terres sèches trouveront avantage à semer les demi-sucrières roses, ceux des terres humides devront choisir les blanches. Quant aux espacements, il semble que, pourvu qu'on l'astreigne à obtenir dix racines au mètre carré, le mode de placement n'influe sensiblement ni sur la qualité des racines, ni sur l'abondance des rendements, et comme les travaux de binage sont plus faciles avec des lignes écartées de 0,50 m., les racines étant à 0,20 m. dans la ligne, qu'avec des lignes plus rapprochées, ce serait ce mode d'espacement qui serait le plus avantageux.

— Travaux géographiques autour du massif central de Madagascar. Note de M. P. COLIN.

— Sur la troisième campagne de la princesse Alice II. Note de S. A. S. LE PRINCE DE MONACO.

— Rapport présenté au nom de la Commission chargée du contrôle scientifique des opérations géodésiques de l'Equateur, par M. POINCARÉ.

Commission des prix pour 1902.

Prix Montagne. — MM. van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller.

Prix Savigny. — MM. Perrier, Giard, Chatin, Delage, Grandidier.

Prix Thore (zoologie). — MM. Chatin, Giard, Delage, Perrier, Bonnier.

Prix Vaillant. — MM. Chatin, Perrier, Giard, Delage, Grandidier, de Lapparent.

Prix Montyon (médecine et chirurgie). — MM. Marey, Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Roux, Chauveau, Brouardel.

Prix Barbier. — MM. Bouchard, Guyon, Lannelongue, Guignard, Marey.

Prix Bréant. — MM. Marey, Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran.

Prix Godard. — MM. Guyon, Lannelongue, Bouchard, Laveran, Marey.

Prix Bellion. — MM. Bouchard, Laveran, Marey, Guyon, Lannelongue.

Prix Mège. — MM. Bouchard, Marey, Guyon, Lannelongue, Laveran.

— Le Sénat académique de l'Université de Christiania invite l'Académie à se faire représenter à la célébration du centième anniversaire de la naissance de M. H. Abel qui aura lieu du 5 au 7 septembre 1902.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale une brochure intitulée : *Concours général des moteurs et appareils utilisant l'alcool dénaturé*, tenu à Paris du 16 au 24 novembre 1901, Rapports des jurys.

— M. MASCART présente à l'Académie, de la part de M. Hepites, diverses publications relatives aux travaux de l'Institut central météorologique de Roumanie.

— Observations de la comète A (1902), faites à l'observatoire d'Alger. Note de MM. RAMBAUD et SY.

— Sur les séries divergentes et les équations différentielles. Note de M. Ed. MAILLET.

— La mesure des températures élevées et la loi de Stéfán. Note de M. FÉRY.

La loi de Stéfán $R = a(T^4 - t^4)$ semble tout indiquée pour la mesure des températures inaccessibles par les autres procédés, d'autant plus que l'exactitude théorique de cette formule paraît maintenant tout à fait reconnue. R représente, on le sait, la quantité de chaleur versée par un corps rayonnant à une température absolue T sur un autre à une température t ; les pouvoirs émissifs de ces deux corps étant égaux à l'unité, a est une constante. En remarquant que t^4 devient rapidement négligeable par rapport à T^4 , la loi simplifiée applicable aux hautes températures est donc

$$R = aT^4.$$

En conséquence, l'auteur a imaginé un pyromètre à radiations calorifiques mesurant la température des solides rayonnants par l'élévation de température d'un corps thermométrique convenablement choisi.

— Echelle universelle des mouvements périodiques gradués en savarts et millisavarts. Note de M. A. GUILLEMIN.

— Sur la graduation des couples thermoélectriques. Note de M. Daniel BERTHELOT.

— Sur les indices de réfraction des mélanges liquides. Note de M. van AUBEL.

M. Leduc a, dans un mémoire présenté à l'Académie (C. R., 17 mars 1902), admis que l'énergie réfractive des constituants d'un mélange se conserve dans ce mélange, alors même qu'il y a contraction et production de chaleur. Et bien, cette assertion ne saurait être acceptée sans réserve, car l'expérience prouve que l'énergie réfractive $\frac{n-1}{d}$ ne se conserve pas, en général, dans les mélanges liquides.

— Variation de la température de l'air libre dans la zone comprise entre 8 kilomètres et 13 kilomètres d'altitude. Note de M. TEISSERENC DE BORT.

— Sur la fabrication de certains outils métalliques chez les Egyptiens. Note de M. ALBERT COLSON.

L'outil qui a été examiné est un ciseau à froid du temps des dynasties thébaines. Il est constitué par un noyau central enserré dans une gaine. Voici l'analyse de l'enveloppe et du noyau

PERTE EN RÉDUISANT PAR L'HYDROGÈNE APRÈS DÉCAPAGE

	Enveloppe	Noyau central
Oxygène pour 100 à l'état d'eau	15	14,70
Acide carbonique, soufre, chlore	3,70	2,40

ANALYSE DE CORPS RÉDUITS

Oxygène restant % à l'état de SnO ₂	1,65	1,60
Chlore et soufre	0,80	traces
Fer	0,10	0,30
Potasse et chaux	?	0,15
Étain	4,67	13,30
Cuivre	92,60	84,60

La présence du chlore et du soufre est due au terrain dans lequel l'objet a séjourné. Celle de la chaux et de la potasse paraît imputable aux cendres du foyer qui a servi à fondre l'alliage.

— Composition de l'hydrate de chlore. Note de M. DE FORCRAND.

La composition de l'hydrate de chlore a été très discutée. On a d'abord admis, d'après Faraday, la formule $\text{Cl}^2 + 10 \text{H}^2\text{O}$: M. Roozeboom a déduit de ses expériences la formule $\text{Cl}^2 + 8 \text{H}^2\text{O}$. M. Villard attribue à cet hydrate la formule $\text{Cl}^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$. Les deux méthodes générales (C. R., t. CXXXIV, p. 835)

$$n = \frac{Q' - Q}{1430} \quad \text{et} \quad L + S + n + 1430 + \frac{T' - T}{D} \times 1000 = Q',$$

permettent de résoudre la question et d'affirmer que l'hydrate de chlore a pour formule $\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

— Sur quelques dérivés de l'acide oxyisopropylphosphinique. Note de M. MARIE.

L'auteur décrit un certain nombre de sels de cet acide.

— Sur la transformation des matières protéiques pendant la germination. Note de M. G. ANDRÉ.

L'albumine est la matière albuminoïde qui disparaît le plus rapidement, la légumine diminue aussi rapidement mais sans jamais disparaître complètement. L'azote amidé (asparagine et congénère) augmente beaucoup avec les progrès de la germination. L'azote insoluble *conglutine* de Ritthausen diminue constamment depuis le début de la germination.

— Observations sur les pôles orogéniques. Note de M. Stanislas MEUNIER.

— Glycosurie d'origine musculaire; apparition des composés glycuroniques et du glycose dans l'urine des animaux soumis à la ligature ou à l'écrasement des muscles. Note de MM. CADÉAC et MAIGNON.

— La lipase existe-t-elle dans le sérum normal. Note de MM. DOYON et MOREL.

La lipase n'existe pas dans le sérum normal, contrairement à l'opinion de M. Hanriot.

— Sur l'ostéomyélite polymicrobienne. Note de M. RAGALSKI.

— M. PELLET adresse une note sur la « méthode d'approximation de Newton ».

— M. POZZI-ESCOT adresse une note « sur le commensalisme de certains ferments diastatiques et réducteurs dans certains tubercules ».

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la 1^{re} partie (1^{er} semestre de l'année 1902) du tome XVI (4^e série)
du *Moniteur Scientifique*

JANVIER 1902. — 721^e Livraison.

Sur les propriétés basiques de l'oxygène, par MM. Ad. Baeyer et V. Villiger, p. 5.

Du mécanisme de l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide permanganique, par M. A. Bach, p. 18.

Dosage du silicium dans les ferro-siliciums à haute teneur, au moyen du peroxyde de sodium, par M. le Dr Charles Ramorino, p. 18.

Dosage de l'acide tartrique total dans les lies et les tartres, par M. A. Hubert, p. 19.

Grande Industrie Chimique et Electrochimie.

Fabrication de l'acide nitrique, par M. C. H. Volney, p. 23.

Sur une méthode proposée pour l'extraction du brome, par M. Anson G. Betts, p. 23.

La fabrication de l'alumine et du sulfate d'aluminium, par M. J. Bronn, p. 27.

Préparation de sels de potassium solubles au moyen de feldspath de potassium (orthoclase), par M. J. G. A. Rhodin, p. 36.

Fabrication du graphite par le procédé d'Acheson, par M. Francis A. J. Fitzgerald, p. 38.

Sur l'influence du charbon des anodes dans les phénomènes de l'électrolyse des chlorures alcalins, par M. F. Foerster, p. 41.

Formation et composition de l'hypochlorite de chaux, par M. H. Oitz, p. 45.

Corps gras.

La chaleur de combustion appliquée à l'analyse des huiles et les chaleurs de combustion de quelques huiles de commerce, par MM. H. C. Sherman et J. F. Snell, p. 46.

Action de l'alcoolate de sodium sur les matières grasses, par M. H. Bull, p. 49.

Sur la détermination des composants non saponifiables de l'oléine du commerce, par M. P. Neff, p. 52.

Chimie agricole.

Méthode pour déterminer la disponibilité de l'azote organique dans les engrais du commerce, par M. John Philipps Street, p. 54.

Taux de nitrification de quelques engrais, par MM. W. A. Withers et G. S. Fraps, p. 58.

L'analyse complète des fourrages, par MM. C. A. Browne et C. P. Beistle, p. 61.

Nouvelle méthode pour le dosage rapide du sucre dans les betteraves, par MM. R. S. Hiltner et R. W. Thatcher, p. 64.

Sucre.

La chaleur de fermentation, par M. A. Brown, p. 67.

Sur l'acide oxalique dans les écumes de saturation, par M. Andriik, p. 69.

Etude sur la perte d'alcalinité des jus pendant l'évaporation, par M. Andriik, p. 70.

Académie des sciences.

Séance du 28 octobre, p. 73.

Séance du 4 novembre, p. 74.

Séance du 11 novembre, p. 76.

Séance du 18 novembre, p. 77.

Séance du 25 novembre, p. 78.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 13 novembre 1901, p. 80.

Correspondance.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Métallurgie. — Métaux, p. 3. — Procédé pour obtenir directement du fer inaltérable au moyen de minerai, par Wassily Ivanoff, p. 3. — Procédé d'obtention d'un alliage métallique couleur de nickel, par Mores Ekker, p. 3. — Procédé d'obtention d'un alliage métallique couleur d'argent, par Mores Ekker, p. 3. — Alliage d'aluminium contenant du cuivre et du tungstène, par Maison Carl Berg, p. 3. — Procédé pour purifier le fer et autres métaux, par Frédérick Winslow Kawkins et Edward Joseph Lynn, p. 3. — Procédé pour doubler les métaux, par Japy frères et Cie, p. 3. — Procédé pour argenter des objets métalliques, par immersion ou par frottement, par Christian Göttig, p. 4. — Procédé pour produire des dépôts métalliques sur l'aluminium, par Eduard Mies, p. 4. — Procédé d'étamage avec emploi d'une huile donnant un brillant aux objets étamés, par Elmer Ambrose Sperry, p. 4. — Procédé pour l'extraction de l'or de ses minerais, par Camille Grollet, p. 4. — Procédé d'obtention de solutions de zinc exemptes de fer et de manganèse, par F. A. Gasch, p. 4. — Procédé d'extraction des métaux précieux des minerais réfractaires, par Goldenlink consolidated Gold Mines, p. 4. — Procédé de traitement des minerais sulfurés renfermant de l'arsenic, de l'antimoine ou du tellure, par Intraitable Ore treatment Co, p. 4. — Procédé de traitement des minerais renfermant des métaux précieux, par E. D. Kendall et E. N. Dickerson, p. 4. — Procédé de traitement des minerais renfermant du zinc, par G. de Bechi représentant The general metal Reduction Co, p. 4.

Alliages, p. 5. — Procédé de préparation de combinaisons de fer et d'hydrogène, par G. W. Gesner, p. 5. — Obtention d'alliages de fer ou d'acier, par H. V. Chavot et A. Hozana, p. 5.

Electrochimie, p. 5. — Procédé pour l'hydruration, la réduction et l'oxydation électrolytiques des composés organiques, par Richard Rithack, p. 5. —

Procédé pour produire du graphite au moyen du courant électrique, par John Rudolphus et Johannes Harden, p. 5. — Appareil pour la purification et l'enrichissement des saumures destinées à être électrolysées, par James Hargreaves, p. 5. — Séparation diamagnétique, par T. J. Mayer, p. 5. — Séparation électrostatique, par T. J. Mayer, p. 5. — Séparation diamagnétique, par J. T. Mayer, p. 5. — Traitement des minerais en vue de l'extraction des métaux précieux, C. P. Tatro et G. Delius, p. 5. — Procédé pour extraire l'or des solutions de cyanure renfermant ce métal, par W. A. Caldecott, p. 5. — Procédé de préparation de carbure de baryum, par Claude Limb, dit Claudius, p. 5. — Raffinage électrolytique du plomb, par A. G. Beth, p. 5. — Production de sulfate de cuivre, par H. Palas et Félix Cotta, p. 6. — Production électrolytique de métaux, par C. W. Roeppner, p. 6. — Procédé de préparation des sels de plomb par l'électrolyse, par Le Grand C. Tirbits, p. 6. — Electrolyse des sels de métaux alcalins, par Moore Electrolytic Company, p. 6.

Produits chimiques, p. 6. — Procédé de fabrication de cyanures alcalins au moyen de matériaux contenant du cyanogène, par Paul Mascoe, p. 6. — Procédé de fabrication d'acide sulfurique, par Jean Potut, p. 6. — Procédé pour séparer le fluorure de silicium des gaz qui en contiennent, par Julius et Reich, p. 6. — Procédé de concentration continue de l'acide sulfurique en vase de fonte, par The Clayton Aniline Co, p. 6. — Procédé de préparation des sulfates doubles basiques de titane, par Francis Mudie Spence, David Dick Spence et Howard Spence, p. 7. — Procédé de fabrication d'acide chlorhydrique exempt d'acide sulfurique, par E. Scheuer, p. 7. — Procédé de fabrication d'oxydes, notamment d'oxydes caustiques au moyen de sels halogénés ou oxygénés correspondants, par Edouard Bremfelder, p. 7. — Procédé pour éliminer les composés sulfurés des produits de la distillation du goudron de houille, par Friedrich Daub, p. 7. — Procédé pour extraire des paraffines du goudron de houille brune, par Robert Pauli, p. 7. — Procédé pour obtenir de l'oxyde de plomb à l'aide de minerais de plomb sulfurés, par Ambroise George Fell, p. 7. — Procédé de lixivation de minerais d'étain, de silicates ou de scories d'étain, par Brandenburg et Weyland, p. 7. — Procédé de fabrication de soude cristallisée, par Joseph Künstner, p. 7. — Procédé d'obtention de fluorène, par Actien-Gesellschaft für Theer und Erdöl-Industrie, p. 7. — Procédé pour éliminer les impuretés empyreumatiques de l'acide acétique brut, par Joh. Behrens, p. 7. — Procédé de fabrication des carbures, par Christian Diesler, p. 8. — Procédé d'obtention de solutions de chlorure de zinc techniquement pures au moyen de lessives de chlorure de zinc souillées de sel marin, par Friedrich Kaepfel, p. 8. — Procédé de purification et de déshydratation de l'éther, par Hermann Timpe, p. 8. — Appareil pour la production des bisulfites alcalins, par G. A. Stebbins, p. 8. — Utilisation de la liqueur sulfiteuse ayant servi à la préparation de la pulpe de bois, par Alexandre Mitscherlich, p. 8. — Préparation d'un coagulant, par Isa H. Jewell, p. 8. — Préparation d'acide sulfurique anhydre, par Verein Chemische Fabrik, p. 8. — Préparation de cyanures, par S. Zuckschwerdt, p. 8. — Procédé de préparation de silicates alcalins, par F. P. Van Denbergh, p. 8. — Procédé de préparation de sulfure de sodium et de lithopone, par The Grasselli Chemical Co, p. 8. — Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique, par J. L. Kessler, p. 8. — Appareil et procédé pour la fa-

brication de l'acide nitrique, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 8.

Céramique. — Verres, p. 8. — Procédé de production de miroirs de cuivre sur verre, par Heiskoff et Cie, p. 8. — Procédé pour augmenter la résistance des objets en terre réfractaire, par Albert Gardner Clark, p. 9.

Chaux. — Ciments. — Matériaux de construction, p. 9. — Procédé de production de ciments métalliques, par Henri Iscovesco et Arthur Dvorzak, p. 9. — Procédé de fabrication de marbre artificiel, par Immobilien-und-Hypotheken-Commissionsbank-Gesellschaft, p. 9. — Procédé de production d'une masse plastique, par Joseph Mensik, p. 9.

Cellulose. — Papeterie, p. 9. — Procédé de fabrication de papier imperméable aux solutions, par Carl Dreher, p. 9. — Procédé de production d'hydrocellulose au moyen de cellulose, par Fabrik Chemischer Präparate Richard Stahmer, p. 9. — Procédé de production d'hydrocellulose, par Fabrik Chemischer Präparate Richard Stahmer, p. 9. — Procédé de fabrication de papier imperméable aux solutions, par Carl Dreher, p. 9. — Procédé de fabrication de cellulose au moyen de paille, par Ludwig K. Böhm, p. 9. — Procédé pour recouvrir des objets de n'importe quelle forme d'une couche de papier, par C. Riesler, p. 9. — Procédé pour rendre ignifuge le bois, le papier, etc., par Stefan Nickemann, p. 9. — Procédé pour rendre le parchemin végétal propre à être employé pour l'écriture et le dessin, par Balzer Piegras, p. 9. — Papier sensible pour photographie, par R. B. West, p. 10. — Colle à la caséine, par W. A. Hall, p. 10. — Colle à la caséine, par Thomas A. Haynes, p. 10.

Amidon. — Sucre. — Gommés, p. 10. — Procédé pour extraire le sucre à l'état cristallin des sirops souillés d'impuretés et provenant de la fabrication du sucre brut ou du raffinage du sucre, par Arthur Baermann, p. 10. — Gomme pouvant remplacer le caoutchouc, par P. Ellis et A. W. Werner, p. 10.

Alcools. — Produits fermentés. — Ferments. — Vinaigre, p. 10. — Procédé de production de levure sans fermentation lactique, par Max Bücheler, p. 10. — Procédé de fabrication de vinaigre de fermentation au moyen d'air comprimé, par Karl Gotthart Witthoff, p. 10.

Produits alimentaires. — Boissons, p. 10. — Procédé de séchage de poissons et de viande, par Wilhelm Müller et William Boswell Prietsch, p. 10. — Obtention d'un aliment au moyen de sang, par Max Dietrich, p. 10.

Cires. — Résines. — Vernis. — Caoutchouc, p. 10. — Procédé pour liquéfier et filtrer les résines, cires, etc., par Bernhard Meyer, p. 10. — Procédé de production d'un vernis au moyen d'une huile grasse et de résine de copal, par Aug. Philips Bferregaard, p. 10. — Procédé de fabrication de vernis, par Eduard Hecht, p. 11. — Procédé d'oxydation ou de dessiccation d'huiles siccatives et de vernis contenant des huiles, par F. M. Grumbacher, p. 11.

Essences. — Parfums, p. 11. — Procédé de production de vaniline au moyen d'aldéhyde protocatéchique, par Rudolf Sommer, p. 11. — Procédé de préparation d'isochavibétol, par César Pomeranz, p. 11. — Procédé de production de cyclocitral, par Haarmann et Reimer, p. 11. — Procédé de préparation d'éther citralidénacétoacétique (éther pseudoionone-carbonique), par Haarmann et Reimer, p. 11. — Pro-

cédé d'extraction d'aldéhydes des mélanges qui en renferment, par Chemische Fabrik von Heyden, Actiengesellschaft, p. 11. — Procédé de préparation d'éthoxyisoeugénol (éther propénylpyrocatechinéthoxyméthylque), par César Pomeranz, p. 11.

Explosifs, p. 11. — Poudre sans fumée, par W. Kent, p. 11. — Nouvel explosif, par E. Dickson, p. 11. — Nouvel explosif, par C. H. Coy, p. 12. — Nouvel explosif, par Adam C. Girard, p. 12.

Eclairage, p. 12. — Composition pour lumière à incandescence, par Charles Clamond, p. 12. — Manchon à incandescence, par W. H. Birchmore et C. A. Collins, p. 12. — Composition pour lampes électriques, par Walther Nernst, représentant George Westinghouse, p. 12. — Compositions pour lampes électriques, par W. Nernst, représentant G. Westinghouse, p. 12.

Cuirs. — Tannerie. — Gélatine. — Albumine, p. 12. — Procédé de tannage de peaux au moyen d'un composé fluoré de chrome, par Valentiner et Schwarz, p. 12. — Procédé de tannage rapide, par Société Casimir Bez et ses fils, p. 12. — Procédé d'extraction d'albumine inaltérée des graines ou résidus végétaux, par Heinrich Wulkan et Alois Schwarz, p. 12. — Procédé pour conserver leur brillant aux objets de gélatine noirs, par Max Klett et Rudolf Speidel, p. 12.

Tannage, p. 12. — Procédé de blanchiment du cuir, par W. H. Krug et E. H. Haley, p. 12. — Cuir artificiel, par Fosslicht Leather Co. Lynn Mass, p. 12. — Procédé de traitement du cuir, par L. Friedlaender, p. 12. — Procédé de traitement des peaux destinées au tannage, par L. Friedlaender, p. 13. — Procédé de purification des liquides destinés au tannage, par A. Thompson et Emile Blin, p. 13. — Procédé pour l'extraction des matières grasses de la laine, par G. Peltzer, p. 13. — Procédé d'extraction des matières grasses de la laine, par H. F. Cutter, p. 13. — Procédé de traitement de la graisse de laine, par John Hopkinson, p. 13. — Procédé pour la purification de l'eau, par William M. Jewell, p. 13. — Purification de l'eau, par William M. Jewell, p. 13. — Concentration et purification de la glycérine, par Emile A. Ruch, p. 13. — Transformation de l'amidon en sucres fermentescibles, par Alexander Classen, p. 13. — Transformation de la cellulose en sucre, par Alexander Classen, p. 13. — Appareil pour l'extraction de la graisse des laines, par Walter Erben, p. 13.

Engrais. — Amendements. — Agriculture, p. 13. — Procédé de fabrication de fourrages ou des engrais au moyen de paille, par Max Hecking, p. 13. — Procédé de production d'un fourrage sec au moyen de marrons et de mélasse, par Martin Raabe, p. 13. — Procédé de fabrication de superphosphates, par Actiengesellschaft der chemischen Producten Fabrik Pommerensdorf, p. 13.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 14. — Perfectionnements apportés à la production d'éthers phénylglycineorthocarboniques, par Chemische Fabrik von Heyden, Actiengesellschaft, p. 14. — Procédé de production de dérivés de résorcine insipides et insolubles dans le suc gastrique, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 14. — Procédé de préparation de carbonate d'éthylènediamine, par Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), p. 14. — Procédé de production d'un composé soluble de caséine et d'acide phosphorique, par Chemische

Fabrik Rhenania, p. 14. — Procédé de préparation d'anhydrides et de chlorures d'acides carbonés, par Chemische Fabrik von Heyden, Actiengesellschaft, p. 14. — Procédé de préparation d'éthers carbonés de la quinine et de la quinoïdine, par Vereinigte Chininfabriken Zimmer et Cie, p. 14. — Procédé pour extraire de l'acide ellagique pur des résidus de la fabrication de l'acide gallique, par Adolphe Heinemann, p. 14. — Procédé de fabrication de composés solides et solubles dans l'eau de caséine et d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique, par Chemische Fabrik von Heyden, Actiengesellschaft, p. 14. — Procédé de préparation de composés d'acide quinique et d'urée fusibles à la température de 106 à 107°, par Schütz et Dallmann, p. 14.

Produits organiques à l'usage médical, p. 14. — Nouvel éther salicylique de la quinine, par Farbenfabriken, p. 14. — Solution de saponine, par Fabrik chemische Präparate, p. 15. — Production de pipéridine, par E. Merck, p. 15. — Procédé de préparation du salicylate de diméthylamidophényldiméthylpyrazolone, par Farbwerke, p. 15. — Milieu nutritif pour la culture de microorganismes, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 15. — Méthode pour inoculer des microorganismes aux graines, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 15. — Culture de bactéries, par Farbenfabriken, p. 15. — Emploi dans l'agriculture du *Bacillus ellenbachensis* alpha, par Farbenfabriken, p. 15. — Procédé de préparation d'albumine halogénée, par Pharmaceutische Institut L. W. Gans, p. 15. — Production d'albumoses, par Farbenfabriken, p. 15. — Caséine soluble, par John A. Just, p. 15. — Extrait de levure, par E. C. L. Kressel, p. 15. — Procédé de préparation d'un composé de gélatose et d'argent, par Farbwerke, p. 15. — Perchlorate de quinine méthyl-dihydrazine, par Max Meyer, p. 16. — Procédé de préparation de la yohimbine, par Chemische Fabrik de Guestrow, p. 16. — Procédé d'obtention d'un extrait du pancréas, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 16. — Production d'un pigment noir, par A. Frank, p. 16. — Mélange destiné à l'extinction des incendies, par New-York Fireproof Co, p. 16. — Procédé de raffinage des huiles minérales, par F. C. Thiele, p. 16. — Traitement des carbures métalliques, par E. W. Lancaster, p. 16. — Procédé de traitement des enveloppes de graines de coton en vue de l'obtention de divers sous-produits, cellulose pure, huile, matière colorante et gommes, par American by-products p. 16. — Préparation d'ichtyol sulfoné, par Mc Langhlin, p. 16. — Préparation de caséine et de colle à la caséine, par Mone R. Isaacs, p. 16. — Composition nouvelle, par American Rubber Filling Co, p. 16. — Procédé de blanchiment des huiles, par Cotton seed oil Syndicate, p. 16. — Nouvel adhésif obtenu au moyen de fibrine du sang, par Julius Hofmeier, p. 16.

FÉVRIER 1902. — 722^e Livraison.

Sur la fusibilité des silicates et borates utilisés en céramique et en verrerie, par M. A. Gran-ger, p. 81.

Application de la méthode manganométrique modifiée au dosage des glycérines industrielles et commerciales, par M. J. Gailhat, p. 89.

Etude historique et statistique sur l'industrie pétrolière de Bacou, par MM. Nicolas de Tchéloukaeff et Joseph Wauters, p. 107.

Eclairage.

Historique de l'invention de l'incandescence par le gaz, par M. Auer de Welsbach, p. 117.

Influence de la teneur en eau sur le point d'inflammation et le point de combustion du pétrole, par M. J. Matuschek, p. 119.

Analyse de la tourbe, par M. H. Borntrager, p. 120, etc., etc.

Chimie analytique appliquée.

Contribution à l'analyse des cyanures du commerce. Méthode exacte de détermination de l'acide cyanique. Un cyanure double particulier. Un antidote des cyanures, par M. O. Hertig, p. 122.

Analyse des aciers au tungstène et au chrome, par M. A. G. Mac Kenna, p. 123.

Détermination volumétrique du peroxyde de plomb dans le minium, par M. M. Liebig, p. 124.

Dosage du manganèse dans le ferro-manganèse et du nickel dans l'acier, par M. G. L. Norris, p. 125.

Dosage de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et du bismuth dans le plomb affiné, par M. Liebschutz, p. 126.

Dosage volumétrique du zinc, par M. Percy H. Walker, p. 127.

Dosage du cadmium, par MM. Edmond H. Miller et Robert W. Page, p. 128.

Dosage des alcalis caustiques en présence d'alcalis carbonatés, par M. W. E. Ridenour, p. 131.

Métallurgie.

Sur la composition des gaz des hauts-fourneaux, les quantités et les pertes d'air introduit dans les hauts-fourneaux, par M. B. Osann, p. 133.

Académie des Sciences.

Séance du 2 décembre, p. 142.

Séance du 9 décembre 1901, p. 143.

Séance du 16 décembre, p. 147.

Séance du 23 décembre, p. 149.

Les candidats à la licence et M. Moissan, p. 152.

Séance du 30 décembre, p. 155.

Séance du 6 janvier 1902, p. 157.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 18 décembre 1901, p. 159.

Enlèvements à la poudre d'aluminium. Réclamation de priorité en faveur de M. Gaston Caulaert, par M. Albert Scheurer, p. 160.

Séance du 8 janvier 1902, p. 160.

Revue des brevets.

Brevets pris à Paris.

Photographie, p. 17. — Nouveaux papiers ou plaques photographiques à base de sels d'argent tirant directement en couleur les photocopies sans l'intermédiaire d'un bain de virage, par Caille et Grieu, p. 17. — Perfectionnement aux papiers sensibles self-développant, par Thornton et Rothwell, p. 17. — Procédé pour obtenir rapidement par la lumière des dessins positifs directs en noir d'encre avec un calque ou un

cliché positif, par Bay, p. 17. — Affaiblissement photographique, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 17. — Perfectionnements dans la photographie, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 17.

Eclairage et chauffage, p. 18. — Production d'alcool solide, par Egender, p. 18. — Procédé de préparation d'agglomérés de carbure de calcium pour la fabrication du gaz acétylène, par Desq et Francourel, p. 18. — Procédé perfectionné pour fabriquer des corps incandescents composés d'oxydes réfractaires pour l'éclairage par l'incandescence, par Langhans p. 18. — Procédé d'obtention de deux bases au moyen de l'hydroxyde de cérium et d'utilisation de ces bases pour la fabrication de corps incandescents, par Vulkan Gesellschaft für selbstzündende Glühkörper, p. 18. — Appareil et procédé pour la fabrication du carbure de calcium, par Bilbie Wanklyn et Arzt, p. 18. — Nouveau produit dit *Acétyloïd* pour la production du gaz d'éclairage, par Société Worsnop, p. 18. — Procédé de fabrication de manchons à incandescence à forte émission de lumière et à structure excessivement solide, par Blausch et Helmick, p. 18. — Procédé ayant pour but d'augmenter la puissance lumineuse, ainsi que la durée des manchons à incandescence, par Phlox Glühlicht Gesellschaft, p. 19.

Matériaux de construction, p. 19. — Action des sels alcalins en présence de la chaux, par Croizier et Thomine, p. 19. — Nouveaux produits désignés sous le nom de ciments métalliques à température de fusion variable à volonté et en particulier pour le ciment de fer, par Dr Iscovesco, p. 19. — Procédé pour la fabrication d'une matière servant à remplacer le bois et le fer, par Gosker, p. 19. — Simili marbre, par Brauch, p. 19. — Procédé de fabrication de grès artificiel, par Wachtel, p. 19. — Procédé pour rendre incombustible le bois, le papier et autres matières analogues, par Société Hulsberg, p. 19. — Nouveau procédé de fabrication du plâtre, par Périn, p. 19.

Produits chimiques. — Electrochimie, p. 20. — Procédé de fabrication de produits de condensation des aldéhydes aromatiques avec les anilines, par Zühl et Walter, p. 20. — Procédé de fabrication de la crème de tartre du commerce, par de Coninck et Nicolas, p. 20. — Procédé de fabrication du diamant artificiel, par Ludwig, p. 20. — Procédé de fabrication d'agents énergiques pour le blanchiment et autres usages, n'attaquant pas les fibres textiles, par Wachter, p. 20. — Procédé pour préparer des aldéhydes aromatiques, par Walter, p. 20. — Procédé de séparation du fer des bauxites ou autres composés ferro-alumineux, par Péniakoff, p. 20. — Nouveau procédé de réduction de manganites de baryte, en vue de l'obtention du carbure de baryum, par Limb, p. 20. — Procédé pour la fabrication d'hydrocellulose avec la cellulose, au moyen de vinaigre glacé et de chlore, par Société Fabrik Chemischer Präparate von Dr Richard Sthamer, p. 20. — Procédé pour rendre stables les hydrosulfites solides, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 21. — Procédé pour la production de produits nouveaux de la série du stilbène, par Société anonyme des produits Bayer et Co, p. 21. — Procédé de traitement de la cryolithe, par Doremier, p. 21. — Procédé de transformation des hydrocarbures en acides sébaciques, par Reinecke, p. 21. — Production de dérivés d'amines aromatiques, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 21. — Procédé de fabrication du carbure de calcium, par Vulitch, p. 21. — Procédé de production du cellulôid, par Dr Zühl, p. 21. — Procédé pour la production de produits si-

milaires du celluloïd, par Dr Zuhl, p. 21. — Procédé de conservation de l'eau oxygénée, par Moissan et la Société Péret et Cie, p. 21. — Préparation des anhydrides des acides organiques, par Bayer, p. 22. — Procédé de fabrication d'acide carbonique et d'oxygène chimiquement purs, par Picot, p. 22. — Nouveau procédé de fabrication de l'acide picrique, par Guttensohn, p. 22. — Production d'acide phénylglycine-o-carboxyle, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 22. — Procédé d'oxydation du groupe méthylé d'hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 22. — Procédé pour la préparation de l'eau oxygénée industrielle au moyen du bioxyde de sodium, par Hulin, p. 22. — Procédé de fabrication de combinaisons de phényldiméthylpyrazolone et de diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone avec l'acide camphorique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 22. — Fabrication d'acide phényl-o-carboxylique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 22. — Procédé pour accélérer la cristallisation des solutions salines, par Kauffmann, p. 22. — Perfectionnements à la fabrication de la barite caustique, par Société des établissements Eycken et Leroy, p. 22. — Procédé de concentration des solutions de corps albumineux coagulables par la chaleur sans emploi de l'évaporation ou vaporisation, par Gürber, p. 22. — Procédé de fabrication de composés organo-métalliques du mercure à partir du phénol sulfoné, par Lumière frères, p. 23. — Procédé pour la préparation de combinaisons d'argent solubles et à réaction neutre, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 23. — Procédé de fabrication en marche continue d'acide acétique pur et concentré, par Jurgensen, p. 23. — Procédé d'épuration des eaux salées, par Société anonyme des anciennes salines domaniales de l'Est, p. 23. — Procédé de fabrication du thymol, par Dinesmann, p. 23. — Procédé de préparation d'acides obtenus de l'heptène et de l'ocline et de leurs dérivés, par Ch. Moureu, p. 23. — Procédé de fabrication d'un anthracène sec riche en teneur d'anthracène chimiquement pur, par Luyten et Blumer, p. 24.

Papeterie, p. 24. — Procédé applicable au jute, phormium et autres textiles analogues et notamment drilles et déchets de ces textiles pour leur conversion en pâte à papier, par Lioud, p. 24.

Métaux autres que le fer, p. 24. — Procédé permettant au four électrique d'extraire, d'obtenir des minerais siliceux le nickel y contenu, par Malske, p. 24.

Métaux. — Fer et acier. — Electrometallurgie, p. 24. — Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acier, par Talbot, p. 24. — Procédé pour tremper le fer et l'acier, par Gentoux, p. 24. — Procédé de traitement de l'acier pour outils ou projectiles, par Hay, p. 24. — Procédé de fabrication de ferro nickel, par Cohn et Geisenberger, p. 24. — Méthode nouvelle de confection des soles des fours Martin-Siemens, par Société Briel, p. 24.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets anglais*, analysés par M. WAHL.

Préparation de produits intermédiaires à la fabrication de matières colorantes, par A. GREEN, A. Meyenberg et la Clayton anilin Co, p. 25. — Perfectionne-

ments dans la préparation de matières colorantes disazoïques, par K. Oehler et Cie, p. 25. — Perfectionnements dans la préparation des matières colorantes disazoïques, par K. Oehler, p. 25. — Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques et de produits intermédiaires, par les Farbenfabriken Bayer et Co, p. 26. — Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella, p. 26. — Productions de nouvelles matières colorantes disazoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 26. — Perfectionnement dans le procédé de réduction de l'indigo, par la Société Flick, frères, p. 27. — Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et Cie, p. 27. — Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et Cie, p. 27. — Préparation de nouveaux produits intermédiaires du groupe de l'indigo et de colorants qui en dérivent, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 28. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 28. — Préparation de nouveaux colorants de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer, p. 28. — Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de nouvelles matières colorantes qui en dérivent, par la Badische Anilin und Soda fabrik, p. 29. — Préparation de matières colorantes jaune orangé appartenant à la série des acridines, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation de Berlin, p. 29. — Préparation de matières colorantes directes contenant du soufre, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 29. — Préparation d'un colorant pour laine, par Meister, Lucius et Brüning, p. 30. — Préparation d'une matière colorante brune directe, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 30. — Préparation d'un colorant brun teignant le coton directement, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 30. — Préparation de colorant allant du jaune orangé au rouge, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 30. — Préparation d'indigo, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 30. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par la Badische Anilin und Soda-fabrik, p. 31. — Préparation de nouveaux colorants du triphénylméthane, par les Farbenfabriken Bayer et Co, p. 31. — Perfectionnements dans la préparation de dérivés des amines aromatiques et de nouvelles matières colorantes, par la Badische Anilin und Soda-fabrik, p. 32. — Préparation de nouveaux colorants azoïques et de nouveaux produits intermédiaires, par les Farbenfabriken Bayer et Co, p. 32. — Perfectionnements dans la production d'indigo en poudre, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 32.

MARS 1902. — 723^e Livraison.

Les procédés d'extraction du caoutchouc et de la Gutta-Percha par solvants ou traitements mécaniques, par Gerber, p. 161.

Rapport de M. Prud'homme à l'Exposition Universelle de 1900; Matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des matières textiles à leurs divers états, p. 171.

Introduction, p. 171.

Fibres textiles, p. 172.

Blanchiment, p. 179.

Impression et teinture du coton, p. 185.

Teinture de la laine, p. 198.

Teinture et impression de la soie, p. 203.

Teinture des fils de laine et de soie, p. 206.

Apprêts, p. 208.
Gravure, p. 213.
Dessins, p. 213.
Ouvrages techniques, p. 214.
Teinture en chiffons, p. 214.

Nouvelles recherches sur la détermination de l'huile d'arachide, par M. Tortelli et R. Rugeri.

Le Noir Vidal et le Noir d'aniline par M. Vidal, p. 218.

Sur l'emploi du permanganate de potasse dans le blanchiment des matières organiques (Coton, Lin, Cellulose); par M. Aug. Schmidt, p. 219.

Fermentations.

La production de la diastase pendant la germination de l'orge, par M. R. E. Evans, p. 222.

Chaleur dégagée par la fermentation alcoolique, par M. Adr. J. Brown, p. 225.

Varia.

(Nouvelle dioptrique des rayons visuels); Théorie nouvelle de la loupe et de ses grossissements; par M. G. Quesneville, p. 228.

Académie des Sciences.

Séance du 13 janvier, p. 233. Historique des hydrures de potassium et de sodium, oublié par M. Moissan et fait par le *Moniteur scientifique*, pour lui rafraîchir la mémoire.

Séance du 20 janvier, p. 239.

Revue des brevets.

Brevets pris à Paris.

Teinture. — Apprêt. — Impression, p. 33. — Procédé pour produire des nuances brunes solides sur coton et autres fibres végétales, par Société Levinsstein, p. 33. — Procédé de production de matières colorantes sur la fibre en traitant avec des corps nitro-diazoïques le coton teint avec des colorants contenant du soufre, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 33. — Procédé de mordancages des tissus teints, par Kalle et Cie, p. 33. — Procédé de production de teinture bleue sur laine, par Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 33. — Procédé pour augmenter la solidité à l'eau des teintes obtenues sur la fibre végétale avec des colorants substantifs, par la Société Farbwerk Mülheim, p. 33. — Procédé d'impression du coton à l'aide des colorants soufrés, par Société anonyme des produits Bayer, p. 33. — Transformation de l'indigo sec en une poudre fine propre à la teinture, à la cuve, ainsi qu'à la préparation de pâtes d'indigo ne déposant pas, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 34. — Procédé de teinture aux couleurs sulfureuses, par Descat, p. 34. — Procédé pour annuler l'affinité de la laine pour les matières colorantes, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 34. — Procédé pour donner après teinture le craquant de la soie au coton mercerisé, par Société des produits Bayer, p. 34. — Perfectionnements apportés dans le blanchiment des matières textiles végétales, lin, chanvre, ramie, jute, etc., par Gagedois, p. 34. — Couleurs pour l'impression chimique, par Hoz, p. 34. — Procédé de préparation sur la fibre de colorants solides au lavage, par Farbenfabriken, p. 35. — Impression d'indigo sur laine,

soie et coton, cert. d'add. pris le 20 décembre 1900, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 35. — Nouveau procédé pour teindre la laine en nuances solides à la lumière, par Société anonyme des produits Fréd. Bayer, p. 35. — Perfectionnement dans le traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés sur coton, par Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 35. — Procédé d'imperméabilisation des draps, tissus, étoffes, plumes, fourrures, par Grenet et Bachalard, p. 35. — Procédé de préparation d'une pâte indigo soluble, par Société Gebrüder Flick, p. 35. — Procédé pour éviter l'affaiblissement des cotons teints, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 35. — Procédé pour éviter l'affaiblissement de la fibre dans l'emploi des colorants directs pour coton qui doivent subir un traitement ultérieur aux sels métalliques sur la fibre, par Farbenfabriken, p. 36. — Procédé de production de nuances rouges sur laine, par Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 36. — Procédé nouveau d'imperméabilisation des tissus et autres produits, par M^{re} Dutilleul, p. 36. — Procédé pour faire des réserves sur les tissus teints avec des colorants soufrés, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 36. — Procédé pour teindre les fibres animales et les tissus mélangés en colorants sulfurés, par Société pour l'industrie Chimique, à Bâle, p. 36. — Procédé de fabrication d'un produit de réduction de l'indigo, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 36. — Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, p. 36. — Procédé pour la production d'un noir ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisation, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 37.

Filature, p. 37. — Procédé de rouissage instantané s'appliquant à toutes les matières végétales fibreuses et textiles, par Forest, p. 37. — Procédé de production de fils de cellulose résistant, remplaçant la soie, extraits de solutions de cellulose dans des dissolvants directs, par Compagnie parisienne de la soie parisienne, p. 37. — Procédé pour le rouissage du lin et autres textiles, par Lecomte, p. 37. — Procédé perfectionné pour le traitement des fibres végétales en vue de les rendre propres aux usages textiles et autres, par Société Ogilvy et C^o Ld et Anderson, p. 37. — Transformation de lanières brutes, vertes, ou sèches, de ramie ou de ch'na-grass en filasse prête à entrer en filature. Procédé applicable également à toute autre plante textile, par Massé et la Société Française de la Ramie, p. 37.

Boissons, p. 37. — Procédé pour la préparation de moût de bière, par Ruckdeschell, p. 37.

Alcools. — Vin. — Ethers, p. 37. — Procédé de fermentation des mélasses, par Collette et Boidin, p. 37. — Procédé pour purifier l'alcool au moyen du froid et de la filtration, par Schlichtgroll, p. 37. — Procédé et produit destinés à faciliter les fermentations des jus de mélasse, par Jacquemin, p. 38. — Procédé pour produire l'alcool solidifié, par Drapier et Dubois, p. 38. — Méthode perfectionnée pour accélérer le vieillissement des eaux-de-vie et autres, par Société Joshua Brothers Proprietary Limited, p. 38.

Sucre, p. 38. — Nouveau mode de concentration et d'extraction des jus sucrés, par Lourmeau, p. 38. — Méthode perfectionnée pour l'extraction des cendres solubles des jus sucrés ou des sirops de sucre non raffinés, par Bull et Sendey, p. 38. — Perfectionnements dans la fabrication du sucre, par Société des raffineries

et sucrerie Say, p. 38. — Procédé de récupération maximum, dans les sucres de tout titrage, d'un sucre complètement blanc et raffiné, par Robin Langlois, p. 38. — Procédé pour obtenir la totalité du sucre cristallisé contenu dans un liquide sucré quelconque provenant des betteraves et des cannes à sucre, par Hlavati, p. 38. — Procédé d'extraction du sucre, par Schwerin, p. 38. — Procédé d'épuration des jus sucrés, par Gouthière et Junius, p. 38. — Procédé d'obtention complète du sucre de la boue de saturation et de séparation de la fabrication du sucre, par Baermann, p. 39. — Procédé pour la fabrication du sucre brut sans bas-produits, par Sangerhauser Actien Maschinenfabrik und Eisengiesserei, p. 39. — Procédé chimique dit procédé Woestlandt et Moureaux pour la décoloration et l'épuration de tous les jus sucrés quelconques, par Woestlandt et Moureaux, p. 39. — Perfectionnements dans la fabrication et le raffinage du sucre, par Schweitzer, p. 39.

Matières organiques alimentaires et autres et leur conservation, p. 39. — Procédé de production d'une préparation alimentaire dérivée de la gélatine, par Brat., p. 39. — Procédé de conservation du bois par le β naphthylsulfate de zinc, par Wiese, p. 39. — Perfectionnement dans la fabrication du biscuit ou pain de guerre, par D' Iscovesco, p. 39. — Procédé de fabrication d'une colle liquide, par Hœckel et Gumprecht, p. 39. — Procédé d'extraction du suc cellulaire de la levure, par Schmidt, p. 39. — Procédé de conservation des œufs, par Aall, p. 39. — Procédé de conservation et de durcissement du bois, par Managan-Effendi, p. 40. — Nouveau produit alimentaire à base d'albumine du sang et à forte teneur en fer assimilable, par Deutsche Roborin-Werke Commandit Gesellschaft Dietrich et Co, p. 40. — Procédé de fabrication du beurre, par Taylor, p. 40. — Procédé pour la production d'un produit alimentaire avec du sang, par Raison sociale, Dr Hofmann Nachfolger, p. 40. — Perfectionnement dans le créosotage des bois, par Honnay, p. 40. — Procédé de fabrication d'un pain nutritif à l'albumine facile à digérer, par Hahn et Planitzer, p. 40. — Procédé de préparation d'un fourrage pour la nourriture des bestiaux, par Podwinetz, p. 40. — Procédé de fabrication d'un chocolat chimiquement pur instantanément soluble sans ébullition, contenant ou non le beurre de cacao, par Provoyeur, p. 40. — Procédé de conservation et de stérilisation d'aliments ou toutes autres matières, par Hengstenberg, p. 40. — Procédé de préparation de farine de poisson inodore et insipide pour l'alimentation, par Schoeffer, p. 40. — Procédé pour rendre durable, sans en modifier la nature, le gluten fraîchement lavé et débarrassé de l'amidon, par Wenghöffer, p. 41. — Procédé de préparation d'un lait artificiel constituant un produit alimentaire qui convient spécialement aux diabétiques, par Dr Riegel, p. 41. — Nouveau procédé de production d'un lait riche en crème ou autres corps gras analogues, par Julien, p. 41. — Procédé de traitement du lait en vue de le conserver à des états définis, par Société anonyme le Lait, p. 41. — Procédé pour obtenir des cafés exempts de caféine, par Nicolai, p. 41. — Procédé pour conserver le beurre et pour améliorer les qualités des autres graisses alimentaires, par Bühler et Bernstein, p. 41. — Agent de conservation et procédé de conservation, par Kullack, p. 41. — Conservation du beurre et des graisses animales, par Société anonyme la Force, p. 41. — Procédé et appareil pour la conservation des matières organiques et respectivement pour empêcher la putréfaction, par Meszaros, p. 41. — Procédé pour la conservation des œufs,

par Teisler, p. 41. — Procédé pour la conservation des œufs, par Aktieselskabet progress, p. 42. — Procédé pour conserver les œufs, par Fryklind, p. 42. — Perfectionnements dans le traitement des œufs, par Société dite condensed eggsyndicate limited, p. 42. — Produit alimentaire nouveau contenant du brome et procédé pour l'obtenir, par Hofmann, p. 42. — Procédé de fabrication de gluten destiné à l'alimentation, par D^r Nathansohn, p. 42. — Nouveau procédé de conservation des légumes, fruits, par Firminhac, p. 42. — Farine « Gabrielli » pour l'alimentation des bestiaux, par Gabrielli, p. 42. — Nouveau produit dit « Vanillinetti » pour remplacer la vanille, par Porchère, p. 42. — Nouveau procédé de conservation des bois par absorption à l'aide du vide, par Guissam, p. 42. — Procédé pour la fabrication d'une nourriture durable, par Swowoda et Lilienthal, p. 42. — Procédé pour stériliser et blanchir le blé et ses produits écorcés, par Buchenau, p. 42. — Procédé pour la fabrication d'un extrait de lait semblable à l'extrait de viande, par Eberhardt, p. 42. — Procédé pour purifier l'alcool brut par voie chimique et pour lui donner les propriétés d'une excellente eau-de-vie, bonne à boire, par Friedl et Pik, p. 43.

Corps gras. — Bougie. — Savon. — Parfumerie, p. 43. — Nouveau procédé de fabrication de savons résineux au moyen d'une solution de résine dans du phénol ou ses homologues, par Dreher, p. 43. — Procédé perfectionné de saponification sulfurique des corps gras, par Delarue, p. 43. — Décoloration et conservation des matières grasses, par Jean Effront, p. 43. — Nouveau corps nommé « Pseudo-ionone » et ses diverses transformations et applications industrielles, notamment à la parfumerie, Cert. d'add. au brevet pris le 19 décembre 1894, par Tiemann, p. 43. — Procédé de récupération des dissolvants contenus dans les émulsions de matières grasses ou composition de savon, par Erben, p. 43. — Procédé pour la préparation au moyen d'acétone des produits de réaction d'aldéhydes du genre citral pouvant être transformés en produits ayant une odeur de violette, par Société Fritzsche, p. 43. — Procédé pour la production d'acide sébacique et de glycérine claire au moyen de graisses et d'huiles du commerce, par Klimmer, p. 44. — Savon antiseptique, par Lumière, p. 44. — Procédé de fabrication de la margarine, par Noisse et Boll, p. 44. — Nouvelle matière pour graisser les machines ou parties de machines en mouvement, par Court, et Payen, p. 44.

Essences. — Résines. — Caoutchouc. — Cire. — Huiles minérales, p. 44. — Procéder pour fabriquer des produits de résine semblables au copal et à l'ambre jaune, par Schaal, p. 44. — Procédé pour fabriquer un succédané du caoutchouc et de la gutta, par Zühl, p. 44. — Procédé de régénération du caoutchouc vulcanisé, par Bremmer, p. 44. — Celluloïd recouvert de dépôts galvaniques, par Neubauer, Giotti et Kalous, p. 44. — Produit nouveau obtenu par la dissolution de l'ozone dans le pétrole et ses applications, p. 44. — Cirage perfectionné pour l'entretien des équipages et des harnais, par Molissard, p. 44. — Nouveau produit pour remplacer la colle animale et son procédé de fabrication, par Wezel, p. 44. — Utilisation, comme produit isolant et imperméable, d'une substance obtenue par l'association du bitume et du caoutchouc ou de la gutta-percha, par de Caudenberg, p. 45. — Nouvelle matière plastique applicable à la constitution d'enduits ou revêtements, par Lebrasseur, p. 45. — Procédé pour clarifier les huiles d'hydrocar-

bures, par Warren, p. 45. — Perfectionnements à la fabrication des vernis, par Flather, p. 45. — Nouveau procédé pour la fabrication des laques et vernis, par Hecht et Poulenc, p. 45. — Procédé pour la fabrication de laques et de vernis vulcanisés, par Weyer, p. 45. — Procédé de production de vernis de gomme-laque à l'alcool, par Weyer, p. 45. — Procédé pour la production d'hydrocarbures purs des goudrons, notamment du fluorène et du phénanthrène et du diphenol et de ses homologues comme sous-produits, par Actiengesellschaft für Theer und Erdoel Industrie, p. 45. — Procédé de durcissement de la colophane ou autres résines molles, par Compagnie générale d'Electricité de Creil, p. 45. — Procédé de décoloration des matières résineuses et grasses, par Arledter et Döbler, p. 45. — Procédé de séparation à l'état non décomposé des parties résineuses contenues dans les huiles minérales et autres, avec obtention d'huiles stables à la benzine, par Carl Döschner, p. 45. — Procédé de production d'une substance équivalente aux vernis, par Ammundsen, p. 45. — Vernis rendant le papier, le carton, la toile imperméables et pouvant servir comme peinture sur verre, fer, bois, plâtre, ciment, etc., par Sénéchal de la Grange, p. 46. — Procédé d'extraction d'une cire artificielle dite « montanwach » d'un lignite bitumineux, par Von Boyen, p. 46. — Procédé de préparation d'une matière ayant les propriétés du caoutchouc, par Resen Steenshup, p. 46.

Engrais. — Amendements. p. 46. — Procédé de conservation du fumier, par Rippert, p. 46. — Nouvelle méthode de destruction ou d'utilisation des résidus ou débris d'origine animale, spécialement de cadavres d'animaux, par Mosselmann et Verbert, p. 46. — Procédé pour détruire les pucerons et manière de s'en servir, par Jelinek et Zika, p. 46. — Poudre antilarvaire, par Ladevèze et Costebonel, p. 46. — Procédé pour détruire le phylloxéra et ses œufs sur les plants de vigne avant de mettre ceux-ci à terre, par Curti, p. 46. — Engrais phosphaté, par Plé, p. 46. — Produit antiphyloxérique régénérateur de la vigne, des arbres et des plantes, par Format, p. 46. — Insecticide Fribach, p. 47. — Composition dite « Vitricine » pour combattre le black-rot, par Descomps, p. 47.

Cuirs et peaux. — Tannerie. — Mégisserie. — Corroirie. — Procédé de tannage, par Durand, p. 47. — Procédé de tannage et de teinture simultanées des peaux, par Société Lepetit-Dollfus et Ganser, p. 47. — Nouveau brillant pour les cuirs, par Mauborgne, p. 47. — Procédé pour la production de couleurs fixes sur tous genres de cuirs, par l'emploi des sels de titane combinés à des matières tannantes ou des couleurs mordantes, par Dreher, p. 47. — Perfectionnements apportés à l'art de tanner et de mégisser les peaux et autres tissus de nature animale analogues, par Maertens, p. 47.

Papeterie. — Cellulose. p. 48. — Perfectionnements apportés aux compositions propres à faire l'encollage destiné à être employé dans la fabrication du papier et à d'autres usages, par Milligay, p. 48. — Nouveau procédé de fabrication de papier parchemin, plaquette en gélatine celluloïde, changeant de couleur sous l'influence de l'eau, de la vapeur d'eau ou de la chaleur, par Kulmann, p. 48. — Procédé pour combattre les effets nuisibles causés par les impuretés des eaux dans la fabrication du papier, par Péniakoff, p. 48. — Procédé de production de fibres teintées, solides à l'eau, pour l'industrie du papier, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 48. — Nouveau procédé de traitement des végétaux en vue d'en

obtenir de la pâte à papier et de l'alcool, par Desmaretts et Geyer, p. 48. — Nouvelle méthode pour coller le papier à la cuve, par Würster, p. 48.

Métaux. — Fer et Acier. — Electro-Métallurgie. p. 48. — Procédé pour la fabrication d'une fonte ressemblant à l'acier, par Société Böyerische Eggen fabrik Moritz Süß Schulein, p. 48. — Procédé pour diminuer la quantité de ferro-manganèse nécessaire pour l'affinage de la fonte, par Becker, p. 48.

AVRIL 1902. — 724^e Livraison.

Sur la « méthode de la précipitation fractionnée » et sur son application à la différenciation des substances albuminoïdes, par le Dr Jean Effront, p. 241.

Notions générales sur le pouvoir de précipitation des sels, p. 241.

Différenciation des substances albuminoïdes naturelles par la méthode de la précipitation fractionnée, p. 243.

Différenciation des produits de transformation des matières albumineuses, p. 224.

Réactions chimiques des quatre fractions d'albumose, p. 244.

Expériences de Duclaux sur la précipitation fractionnée des sulfates de quinine, p. 249.

Formation respective des différents albumoses, p. 250.

Marche comparée de la transformation de l'albumose premier et des deutéro-albumoses, p. 252.

Conclusions, p. 254.

Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, par M. Frédéric Reverdin, p. 255.

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de 1900, par MM. P. Gloess et R. Bernard, p. 261.

Essais industriels et dosage des tannins. en vue de déterminer leur valeur commerciale relative à la fabrication des cuirs, par Francis Beltzer, p. 282.

Procédé de dosage volumétrique du cuivre, par M. Fernand Repiton, p. 287.

Sur la chromaline D,25°, par Alfred Abt, p. 288.

Grande industrie chimique.

L'acide sulfurique et sa fabrication par le procédé de contact, par M. R. Knietzsch, p. 289.

L'action de l'acide fluorhydrique sur le plomb considérée au point de vue de la fabrication de l'acide sulfurique, par M. Prost, p. 307.

Utilisation des liquides résiduels de l'industrie de la potasse à Stassfurt, par M. C. Przibylla, p. 308.

Le lithogène et son analyse, par le Dr Paul Drawe, p. 309.

Chimie analytique appliquée.

Dosage de l'ozone, par MM. A. Ladenburg et R. Quasig, p. 310.

Dosage de l'arsenic dans le charbon et le coke, par MM. R. F. W. Smith et R. L. Jenks, p. 311.

Dosage de petites quantités d'arsenic dans le coke, par MM. L. Archbutt et P. G. Jackson, p. 312.

Académie des sciences.

Séance du 27 janvier, p. 313.

Séance du 3 février, p. 315.

Séance du 10 février, p. 317.

Séance du 17 février, p. 318.

Séance du 24 février, p. 319.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — Brevets allemands, analysés par M. WAHL.

Préparation de colorants de la série des rhodols, solides au savon, par Meister Lucius et Brüning, p. 49. — Préparation d'une thioacridone, par Kalle et Co, p. 49. — Préparation de colorants azoïques contenant le groupement éthersulfureux de phénols, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 49. — Préparation de dioxo- β -dinaphtylamine disulfonique, par les Farbenfabriken Bayer, p. 49. — Préparation de colorants monoazoïques dérivés de l'acide acétyl- β_1 -amido- α_3 -naphthol- β_1 -sulfonique, par les Farbenfabriken Bayer, p. 49. — Préparation de colorants disazoïques substantifs dérivés des acides diazo-sulfo naphtholsulfoniques, par K. OEhler, p. 49. — Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 50. — Préparation de dérivés nitrés des acides alphyramidanthraquinone sulfoniques, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 50. — Procédé de préparation de dinitrodioxydiphénylènediamine, par la Badische Anilin und Soda fabrik, p. 50. — Préparation de colorants azoïques stables dérivés des acides périnaphtylènediaminesulfoniques, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 50. — Préparation de colorants trisazoïques, par les Farbenfabriken Bayer, p. 50. — Préparation de colorants disazoïques secondaires dérivés des acides nitroamidophénolsulfoniques, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 50. — Préparation de matières colorantes de la série de l'anthraquinone, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 50. — Préparation d'un colorant sulfuré brun direct, par Arthur Ketzle, p. 50. — Préparation d'un colorant brun direct, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 50. — Préparation d'un colorant direct dérivé de l'azimido-dinitrodiphénylamine, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 51. — Préparation d'indigo et de ses dérivés Az — alkylés, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning, p. 51. — Préparation de colorants bleus teignant sur mordants, dérivés des dinitroanthraquinones, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 51. — Préparation de colorants de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 51. — Préparation de colorants polyazoïques noirs, dérivés de la métaphénylène ou métatolylènediamine, par R. OEhler, p. 51. — Préparation de colorants disazoïques pour coton dérivés de l' $\alpha_1\alpha_2$ -naphtylènediamine, par Léonhardt et Co, p. 51. — Procédé d'alkylation des dialkylrhodamines, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning, p. 52. — Procédé d'alkylation des dialkylrhodamines, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning, p. 52. — Préparation de colorants directs au moyen de l'acide dinitrophénylamidooxynaphtaline carbonique, par la Chemische Fabrik von Heyden, p. 52. — Préparation de colorants violets pour coton, par les Farbenfabriken Bayer et Co, p. 52. — Préparation de colorants jaunes, par la Ba-

dische Anilin und Sodafabrik, p. 52. — Procédé de préparation de produits de condensation de dérivés p-nitrosés des amines tertiaires avec les dérivés du toluène ou du xylène, par Franz Sachs, p. 52. — Préparation des acétates des amines aromatiques, par les Farbenfabriken Bayer et Co, p. 52. — Préparation de produits de condensation des nitrosés avec les combinaisons méthyléniques, par Franz Sachs, p. 52. — Préparation de dérivés du leucoindigo, stables à l'air, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 53. — Préparation des amines aromatiques mono et dialkylées, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 53. — Préparation de colorants trisazoïques renfermant l'acide β_1 -amido- α_3 -naphtol- β_1 -sulfonique comme composant final, par les Farbenfabriken Bayer et Co, p. 53. — Préparation de colorants trisazoïques contenant l'acide β_1 -amido- α_3 -naphtol- β_1 -sulfonique comme composant final, par les Farbenfabriken Bayer et Co, p. 53.

B. — Brevets français, analysés par M. THABUIS.

Préparation d'un nouveau composé amidé, dit acide amidotolylloxaminesulfonique A, par Schœllkopf, Hartford et Hanna, p. 53. — Procédé pour transformer les colorants azoïques dérivés de l'amidonaphtol 1 : 8 en colorants renfermant un groupe alphylysulfamidé, par Société pour l'industrie chimique, p. 53. — Procédé de fabrication de matières colorantes soufrées pour coton et dérivant des dinitronaphtalines 1 : 8 à 1 : 5, de la trinitronaphtaline et de leurs dérivés, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 54. — Production de colorants anthracéniques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 54. — Procédé pour la production de dérivés anthracéniques, par Société anonyme de produits Bayer, p. 54. — Procédé de production de colorants monoazoïques teignant la laine par l'addition de sels de cuivre en nuances bleues, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 54. — Procédé pour la fabrication de matières colorantes disazoïques en partant de l'acide o-diamidophénolparasulfonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 54. — Préparation de bleu d'indigo et de ses dérivés, par Guggenheim, p. 54. — Procédé pour la production d'acide sulfoconjugué des dérivés alcoylés de p-amido dioxydialphylamines et des matières colorantes bleues contenant du soufre, par Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits, p. 55. — Production d'indigo, par Badische Anilin und Soda fabrik, p. 55. — Préparation d'indigo mono et dibromé et mono et dichloré, par Rahgen, p. 55. — Production de principes colorants et de colorants sulfonés au moyen d'oxyméthylantraquinone halogénée, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 55. — Production d'un colorant brun substantif, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 55. — Nouveau procédé de réduction de l'indigo, par Chemische Fabrik Opladen, p. 55. — Production de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires pour la préparation de colorants, par Société anonyme des produits Bayer, p. 56. — Production de colorants sulfonés de la série de l'anthracène, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 56. — Production de nouveaux colorants soufrés, par Epstein et Rosenthal, p. 56. — Colorant noir pour coton, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 56. — Procédé de fabrication d'une matière colorante noire contenant du soufre, par Raison commerciale Kalle et Co. — Production de composés halogénés de l'indoxyle et de dérivés bromés de l'indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 57. — Production de nouvelles matières colorantes azoïques, par Société anonyme des produits Bayer, p. 57. — Production de dérivés

monoacidylés de l'acide indoxylque et de l'indoxyle, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 57. — Production d'acide 1 : chloro-3-amido-4-phénol-5-sulfonique et des diazoïques qui en dérivent, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 57. — Préparation de la métatolylaldéhydeorthosulfonée, par Société chimique des usines du Rhône, p. 58. — Production de colorants disazoïques sur mordants, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 58. — Production de matières colorantes directes pour coton, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 58. — Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de l'acétyl : 1 : 4 : naphtylènediamine-p-sulfo, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 58. — Procédé d'extraction de l'indigo du leucocarpus cyanescens, par Compagnie française des chemins de fer au Dahomey, p. 58. — Procédé de production de colorants monoazoïques sur mordants, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 58. — Production d'un colorant vert pour coton, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 58. — Procédé pour la production de colorants nouveaux de la série des acridines, par Manufacture lyonnaise, p. 59. — Procédé de production de colorants monoazoïques teignant la laine par addition de sels de cuivre en nuances bleues, par Actiengesellschaft für Anilin fabrikation, p. 59. — Production d'un colorant disazoïque susceptible d'être chromé sur fibre, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 59. — Procédé de production de substances colorantes stables contenant du soufre, par Société chemische Fabriken vormals Weiler Ter Meer, p. 59. — Procédé de fabrication de matières colorantes pour coton, par Société chemische Fabriken vormals Weiler Ter Meer, p. 59.

C. — *Brevets américains*, analysés par M. JANDRIER.

Matière colorante noire sulfurée, par Alcide F. Poirier, p. 60. — Matière colorante indophénolique sulfurée, par Société pour l'industrie chimique, p. 60. — Matière colorante pour laine, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 60. — Matière colorante brune sulfurée, par Kalle et Cie, p. 60. — Procédé de préparation de composés leuco-indigotiques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 60. — Procédé de préparation de nitrobenzaldéhyde, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 60. — Procédé de préparation de dérivés de l'indoxyle, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 60. — Procédé de préparation d'une matière colorante azoïque bleu rouge, par Farbenfabriken, p. 60. — Procédé de teinture, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 61. — Procédé de préparation d'une matière colorante noire, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 61. — Procédé de transformation des matières colorantes, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 61. — Procédé de teinture en rouge ture, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 61. — Nouveau mordant, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 61. — Procédé de préparation de matières colorantes dérivées du triphénylméthane, par Henri R. Vidal, p. 61. — Procédé pour donner de la stabilité aux bases nitrosées, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 61. — Procédé de teinture et d'impression, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 61. — Procédé de teinture au moyen de matières colorantes basiques, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 61. — Procédé de teinture et d'impression, par Winthrop C. Durfec, p. 61. — Procédé de préparation d'une matière colorante anthracénique violette, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 62. — Procédé de préparation de matières

colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Farbenfabriken, p. 62. — Matière colorante violette, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 62. — Matière colorante noire sulfurée, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 62. — Procédé de mordantage des fibres textiles, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 62. — Teinture du coton en noir d'aniline, par A. Marot et Ant. Bonnet, p. 62. — Matière colorante azoïque, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 62. — Matière colorante azoïque brune, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 62. — Procédé de préparation de matières colorantes noires triazoïques, par Kalle et Cie, p. 63. — Matière colorante anthraquinonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 63. — Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques, par Farbenfabriken, p. 63. — Matière colorante vert bleu et procédé de fabrication, par Farbwerke Mühlheim, p. 63. — Matière colorante bleue pour laine et procédé de fabrication, par Farbwerke, vormals Meister, Lucius et Brüning, p. 64. — Matière colorante pour laine et procédé de fabrication, par Meister, Lucius et Brüning, p. 64. — Matière colorante bleue pour coton et procédé de fabrication, par Farbenfabriken, p. 64. — Nouvelle matière colorante brune, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, p. 64. — Procédé d'obtention d'acides rhodamines sulfoniques, par Farbwerke, vormals Meister, Lucius et Brüning, p. 64. — Procédé de teinture, par Farbenfabriken, p. 64. — Matières colorantes sulfurées brunes, par Anilin color. und Extracts vorms, autrefois J. R. Geigy, p. 64.

MAI 1902. — 725^e Livraison.

L'industrie des parfums chimiques et des parfums naturels à l'Exposition de 1900, par MM. Tiffeneau, R. Bernard et P. Gloess, p. 321.

Industrie des parfums chimiques, p. 321.

Les parfums chimiques à l'Exposition, p. 325.

Sur l'existence de peroxydes d'hydrogène contenant plus d'oxygène que le bioxyde, par M. A. Bach, p. 337.

Revue des progrès réalisés dans l'étude chimique de la colophane, par M. M. Vèzes.

Explosifs.

Recherches sur la nitrocellulose, par M. G. Lunge, p. 361.

Tannerie.

De la production de couleurs fixes sur tous genres de cuir par l'emploi de sels de titane combinés à des matières tannantes ou à des couleurs mordantes, par M. le Dr Carl Dreher, p. 374.

Rapport adressé à l'Association internationale des chimistes des industries du cuir sur les méthodes en usage pour la détermination du tannin, par M. H. J. Procter, p. 381.

Académie des Sciences.

Séance du 3 mars, p. 386.

Séance du 10 mars, p. 389.

Séance du 17 mars, p. 391.

Séance du 24 mars, p. 392.

Séance du 1^{er} avril, p. 394.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès verbaux des séances du Comité de chimie.
Séance du 12 février 1902, p. 395.

Rapport sur la demande de prix pour la brosse-four-
nisseuse Krieger, p. 395.

Rapport de MM. J. Dépière, Alb. Keller et Ch.
Weiss sur le procédé de gravure de M. Zemb,
p. 396.

Enlevages à la poudre d'aluminium et de magné-
sium, par M. Robert Weiss, p. 396.

Séance du 12 mars 1902, p. 397.

Séance du 9 avril 1902, p. 399.

Revue des brevets.**Brevets pris à Berlin, Londres, etc.**

Métallurgie. — Métaux, p. 65. — Procédé de dés-
agrégation des minerais naturels ou préalablement
traités et en particulier de minerais plombifères et
argentifères, par le Dr Salomon Ganelin, p. 65. —
Procédé pour tremper l'acier, par Edouard Eschmann,
p. 65. — Procédé pour tremper l'acier, par Prinz et
Kremer et Rudolf Hodden Crock, p. 65. — Procédé de
fabrication de lames d'acier ou de fer recouvertes
d'un côté ou de deux côtés d'une couche de cuivre,
par Edouard Martin, p. 65. — Procédé de fabrication
de pièces denses en fonte d'aluminium et de magné-
sium basé sur la soustraction rapide de la chaleur,
par Deutsche Magnalium-Gesellschaft, p. 65. — Pâte
pour souder la fonte, par Frédéric Pich, p. 65. — Pro-
cédé pour le traitement des minerais sulfurés, par
Anna Höpfer, p. 65. — Procédé pour l'extraction du
zinc des scories cuivrées contenant du baryum et
du zinc, par Chemische Fabrik Innerste Thal, p. 65.
— Procédé de chloruration de minerais sulfurés auri-
fères et argentifères, par Eugène Hildt, p. 65. — Pro-
cédé de traitement de minerais sulfurés, par James
Swinburne, p. 65. — Acier au chrome silicié contenant
peu de manganèse et pouvant renfermer du nickel,
par Carl Caspar, p. 66. — Traitement des minerais
contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure,
par The Intractable Ore Treatment Company, p. 66.
— Procédé pour augmenter la dureté des métaux, par
C. J. Johnson, p. 66. — Traitement des minerais de
zinc, par H. M. Taquet, p. 66. — Procédé de sépara-
tion des métaux de leur gangue, par A. S. Elmore,
p. 66. — Procédé pour l'extraction du cuivre de ses
minerais, par G. H. Waterburg, p. 66. — Nouvel
alliage, par Hans Legendecker, p. 66. — Alliage de
cuivre et de manganèse, par G. Thomson, p. 66. —
Nouvel alliage, par Ernest Murmann, p. 66. — Nouvel
alliage, par R. B. Wheatley, p. 66. — Procédé d'ex-
traction du zinc des pyrites grillées, par Carl Kellner,
p. 66. — Procédé de traitement des minerais, par
S. C. Currie et E. N. Dickerson, p. 67. — Procédé de
préparation des amalgames de métaux alcalins, par
E. B. Smart, p. 67. — Procédé d'extraction du plomb
de ses minerais, par Antonin Germot, p. 67. — Pro-
cédé de traitement des minerais de cuivre, par George
Westinghouse, p. 67. — Procédé pour l'extraction des
métaux précieux de leurs minerais, par H. Davis,
p. 67. — Procédé de traitement des minerais réfrac-
taires, par Elizabeth B. Parnell, p. 67. — Procédé
d'extraction du zinc des minerais sulfurés, par H. F.
Kirkpatrick-Picard, p. 67. — Procédé de traitement
des minerais en vue de la séparation méthodique des
divers métaux qu'ils renferment, par Siemens et Halske
Aktiengesellschaft, p. 67. — Traitement électrolytique
des minerais, par E. G. Acheson, p. 67. — Fourneau

pour la distillation du zinc, par G. Convers et A. B. de
Saulles, p. 67.

Electrochimie. — Métallurgie, p. 67. — Pro-
cédé pour la fabrication électrolytique du peroxyde
de plomb, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron,
p. 67. — Procédé pour la production électrolytique
d'hydrosulfites alcalino-terreux et de magnésium, par
le Dr Albert Frank, p. 68. — Procédé pour l'obtention
électrolytique du zinc, par le Dr George Eschellmann,
p. 68. — Procédé pour la production de dépôts galva-
niques unis et adhérents, par Friedrich Darmstädter,
p. 68. — Procédé pour obtenir des enduits métalliques
sur l'aluminium et ses alliages, par Anson G. Betts,
p. 68. — Procédé pour la production de métaux et
d'alliages par voie électrolytique, par Eduard Mies,
p. 68. — Procédé de production électrolytique de fer
pur au moyen de chlorure ferreux, par E. Merck,
p. 68. — Procédé pour obtenir des dépôts galvaniques
d'épaisseur variable sur un seul et même objet, par
William, J. Buck, p. 68. — Procédé pour extraire par
voie électrolytique l'étain de différents déchets — fer-
blanc, alliages, etc., — soit pour purifier l'étain brut,
par Paul Bergsoe, p. 68. — Procédé pour la produc-
tion électrolytique de sulfate de cuivre et d'autres
sulfates métalliques, avec obtention concomitante
d'alcali caustique, par Hippolyte Palas, Félix Cotta et
Adolphe Guin, p. 68. — Procédé de préparation de
carbures métalliques, par H. S. Blackmore, p. 68. —
Production d'acétylène, par H. S. Blackmore, p. 68. —
Procédé électrolytique pour l'obtention d'alumine
hydratée, par J. L. Roberts et E. N. Dickerson, p. 68.
— Appareil pour la production continue du carbure
de calcium, par Hudson Maxim, p. 68. — Production
d'aluminium ou autres métaux au moyen de carbure
de calcium, par H. S. Blackmore, p. 68.

Produits chimiques, p. 69. — Procédé de pro-
duction d'hydrosulfites à l'état solide, par Badische
Anilin und Soda Fabrik, p. 69. — Procédé de pro-
duction d'un carbure de calcium fournissant de l'acé-
tylène exempt d'hydrogène phosphoré et sulfuré, par
Zuhl et Eisemann, p. 69. — Procédé de fabrication
de méta-silicate alcalin, par Dominique Crispo et Alexis
Mols, p. 69. — Procédé de production d'ammoniaque
solide, par Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart
et Schulz, p. 69. — Procédé pour la production de
cyanamides alcalines, par Deutsche Gold- und Silber-
Scheide-Anstalt, vorm. Böessler, p. 69. — Procédé pour
séparer les amines entre elles et d'avec l'ammoniaque,
par Paul Keppich, p. 69. — Procédé de fabrication
d'oxydes caustiques au moyen de sels halogénés ou
oxygénés correspondants, par Eduard Besemfelder,
p. 69. — Masse pour garnir les fours servant à fondre
la soude et le sulfate pour la fabrication de la cellu-
lose, par Willi Schacht, p. 69. — Procédé d'obtention
de permanganates par l'électrolyse, avec emploi d'une
anode contenant du manganèse, par Georges-Jean-
Adolphe Griner, p. 69. — Procédé de fabrication de
cyanate de potasse, par Stassfurter Chemische Fabrik
vorm. Vorster et Grüneberg, Actien-Gesellschaft,
p. 69. — Procédé de purification du carbonate double
de potasse et de magnésie préparé par le procédé à
la magnésie, par Salzbergwerk Neu-Stassfurt, p. 69.
— Procédé pour la production de silicate alcalin sec
et aisément soluble dans l'eau au moyen de solutions
de silicate alcalin, par Carl Reim, p. 70. — Procédé
de fabrication d'un carbure, par Paul Desq et Silvain
Francoual, p. 70. — Procédé de fabrication de cya-
nure alcalin, par Stassfurter Chemische Fabrik vorm.
Vorster et Gruneberg Actien Gesellschaft, p. 70. — Pro-

cédé de fabrication de cyanure alcalin, par Stassfurter Chemische Gesellschaft vorm. Vorster et Grüneberg Actien Gesellschaft, p. 70. — Procédé de production d'hydrocarbures de la série du benzène, de la naphthaline et de l'anthracène au moyen de carbures métalliques, par Charles Schenk Bradley et Charles Borrows Jacobs, p. 70. — Procédé de préparation de carbone finement divisé, par Wilhelm Mafert, p. 70. — Procédé pour obtenir un mélange de nitrate de soude et de nitrate d'ammoniaque, par Jean Wilhelm Skoglun, p. 70. — Procédé de fabrication d'anhydride acétique, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 70. — Procédé pour l'oxydation des groupes méthyles des hydrocarbures aromatiques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 70. — Procédé pour l'obtention de mésonitroanthracène, par Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, p. 70. — Procédé pour séparer les acides résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le pétrole, etc., en une portion plus riche en soufre et une portion moins riche en soufre, par Ichthyol Gesellschaft Cordes Hermann et Cie, p. 70. — Procédé pour éviter le dégagement du fluorure de silicium lors de la désaggrégation des phosphates, par Douglas frères, p. 71. — Procédé de préparation d'un papier réactif de haute sensibilité, par le Dr Heinrich Zellner, p. 71. — Procédé pour la production de graphite pur par un traitement méthodique de graphite brut par l'acide sulfurique et les alcalis, par Hermann Langbein, p. 71. — Procédé pour éliminer le perchlorate de potasse du salpêtre du Chili, par H. Fölsch et Cie, p. 71. — Procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique, par Jean Potut, p. 71. — Procédé de fabrication de sulfure de sodium avec production simultanée d'acide chlorhydrique, par R. Haack, p. 71. — Procédé de préparation de carbonate de magnésie, par F. S. Young, p. 71. — Obtention de phosphates solubles, par Willson Laboratory Co, p. 71. — Procédé d'obtention de sels de nickel, par H. A. Frash, p. 71. — Procédé de préparation du chlore, par A. Clemm, p. 71. — Appareil pour la fabrication de l'anhydride sulfurique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 71. — Procédé de préparation de l'anhydride sulfurique, par C. G. E. de Haen, p. 71. — Appareil pour la préparation de l'acide sulfurique, par Théodore Meyer, p. 71. — Appareils pour la fabrication de l'anhydride sulfurique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 72. — Méthode de préparation de l'acide sulfurique, par Théodore Mayer, p. 72. — Procédé d'obtention d'acide chlorhydrique chimiquement pur, par Eugen de Haen, p. 72. — Production de soude caustique et de chlore, par Charles E. Acker, p. 72. — Procédé d'obtention d'alcali caustique, par H. A. Frash, p. 72. — Procédé d'obtention d'anhydride acétique, par Farbenfabrik, p. 72. — Procédé pour séparer l'oxygène de l'azote des mélanges qui les renferment, par Raoul Pictet, p. 72. — Préparation d'alcalis caustiques et d'aluminates, par Fritz Projahn, p. 72. — Procédé de purification des cyanures alcalins, par G. Craig, p. 72. — Procédé de préparation de trioxyde de soufre, par H. S. Blackmore, p. 72. — Procédé de préparation d'anhydride sulfurique, par H. S. Blackmore, p. 72. — Production de pigment au moyen de liqueurs renfermant des sels ferreux, par E. A. Sperry, p. 72. — Procédé de préparation de l'hydrate d'aluminium, par H. Jordan, p. 72. — Préparation d'un pigment à base de baryte, par C. D. Vreeland, p. 72. — Procédé de préparation de peroxyde d'hydrogène, par L. Hulin, p. 73. — Procédé d'obtention d'hydrogène sulfuré, par H. H. Wing, p. 73. — Procédé de préparation de sulfite de magnésium, par H. H. Wing, p. 73. — Composition pour

l'obtention d'oxygène, par G. F. Jaubert, p. 73. — Préparation d'aluns, par Piedmont Chemical Co, p. 73. — Procédé de traitement des phosphates naturels, par L. Cheeseman, p. 73. — Procédé d'obtention de phosphates solubles, par L. Cheeseman, p. 73. — Obtention de carbonate double de potassium et de magnésium, par H. Precht, p. 73. — Procédé de préparation d'anhydride sulfurique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 73. — Procédé de préparation d'anhydride sulfurique, par A. Clemm et W. Hassenbach, p. 73. — Appareil pour la préparation de l'anhydride sulfurique, par Adolphe Zanner, p. 74. — Appareil pour la production du fluor, par M. Meslans, p. 73. — Procédé de préparation d'hydrosulfites, par Badische anilin und Soda Fabrik, p. 74. — Perfectionnement au procédé de préparation électrolytique des chlorites et perchlorates, par P. Lederlin, p. 74. — Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique, par Adolphe Zanner, p. 74. — Appareil pour la production électrolytique du chlore et de la soude caustique, par G. M. Wilson, p. 74. Procédé de préparation d'un sel triple, par Emile Courant, p. 74. — Procédé de préparation du blanc de plomb, par F. G. Corbett, p. 74. — Procédé de préparation de cyanures alcalins, par British Cyanides Co, p. 74. — Procédé de régénération des solutions de cyanure, par Gold et Silver Extraction Co, p. 74. — Procédé de régénération des solutions de cyanure, par Gold et Silver Extraction Co, p. 74. — Procédé de préparation des cyanures, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, p. 74. — Procédé de préparation de cyanamides, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, p. 74. — Procédé de récupération des cyanures alcalins, par Gold and Silver Extraction Co, p. 74. — Procédé de préparation des cyanures alcalins, par British Cyanides Co, p. 74. — Obtention d'acétone, par J. L. Harolickzek, p. 75.

Céramiques. — Verres, p. 75. — Procédé pour la production de verres marbrés, par Franz Walz, p. 75. — Procédé de préparation de matières colorantes pour verres, émaux, etc., par Ludwig Ziegenbruch, p. 75.

Tannerie, p. 75. — Procédé de traitement des peaux, etc., par F. Valentiner, p. 75. — Procédé de tannage, par H. Carmichael, p. 75.

Chaux. — Ciments. — Matériaux de Construction, p. 75. — Procédé pour donner à la chaux blanche la propriété de durcir dans l'eau, par C. Cramer, p. 75. — Procédé de production de masses ressemblant à de l'asphalte, par George Frédéric Culmer, p. 75. — Procédé de préparation d'un mortier hydraulique, par Otto Berkhoff, p. 75. — Procédé de production d'un mortier isolant, par Hans Christen, p. 75. — Procédé de fabrication de plaques de gypse, par Maximilian Storp, p. 75. — Procédé de production d'un ciment de magnésie, par Ludwig Preussner, p. 75.

Eclairage, p. 75. — Procédé de purification des huiles, par The Globe Trading Co, p. 75. — Procédé de désulfuration des huiles de pétrole, par T. F. Colin, p. 75.

Cellulose. — Papiers, p. 76. — Procédé pour produire des papiers imperméables, des cartonnages isolateurs, etc., avec emploi de poix de stéarine, de résine, d'huile de lin ou d'huile de paraffine, par August-Wilhelm Andernach, p. 76. — Procédé de fabrication de pâte à papier, par Théodore C. X., Alphonse Berget, p. 76. — Procédé pour transformer la cellulose en dextrose, par le Dr A. Classen, p. 76. — Procédé pour la préservation du bois, par O. Chanute, p. 76.

Alcools. — Produits de fermentation. — Ferments. p. 76. — Amélioration de la levure par fermentation, par Engelbert Sprongel, p. 76. — Procédé pour préparation de la levure au moyen d'acide lactique et d'acides volatils de la série grasse, sans acidifier le moût par l'intervention de champignons, par Verein der Spiritus Fabrikanten in Deutschland, p. 76. — Procédé et dispositifs pour accélérer la fermentation secondaire de la bière, par Aurel Hempel, p. 76.

Produits alimentaires. p. 77. — Procédé pour la production de café exempt de caféine au moyen de fève et de café, par le Dr Hermann Nicolai, p. 76. — Procédé pour obtenir au moyen de lait de vache un produit qui se rapproche du lait maternel par sa teneur en graisse et en caséine, par Anna Sidoli Maffei, p. 76. — Procédé pour détruire la saveur que le lait et la crème acquièrent par la cuisson, par Friedrich Eichstadt, p. 76. — Procédé de préparation de caséine phosphatée, par J. A. Just, p. 76. — Procédé pour produire des margarines qui lors de la cuisson dégagent l'arome particulier du beurre naturel cuit, par Julius Sparinz, p. 77. — Procédé d'obtention d'albumine du sang, par Max Dietrich et A. Langer, p. 77. — Procédé de préparation de caséine, par M. Kiegel, p. 77. — Combinaison des enzymes du pancréas avec des métaux lourds, par Chemische Fabrik-Rhenania, p. 77.

Explosifs. p. 77. — Nouvel explosif, par Rendrock Powder Co, p. 77. — Poudre à canon, par F. W. Jonee, p. 77. — Nitrocellulose, par D. Bachrach, p. 77. — Nouvelle poudre, par P. C. Styre, p. 77. — Composition pyrotechnique, par Antonio Del Grande, p. 77.

Amidon. — Sucre. — Gommés. p. 77. — Procédé et appareil pour extraire le jus des betteraves, de la canne à sucre, etc., par diffusion, par Arthur Baermann, p. 77. — Procédé et appareil pour extraire le jus des betteraves, de la canne à sucre, etc., par diffusion, par Arthur Baermann, p. 77. — Procédé de purification de jus sucré au moyen de fluorure de fer, par G. Junius et H. Gouthières, p. 77.

Corps gras. — Savons. p. 78. — Procédé pour rendre siccatives les huiles non siccatives, par Elmer Ambrose Sperry, p. 78. — Procédé pour le traitement des corps gras en vue de la transformation de l'acide oléique en acides gras solides, par Paul Magnier, Pierre Armand Brangier et Charles Tissier, p. 78. — Procédé pour la désacidification et la clarification des corps gras, par Wilhelm Jussen, p. 78.

Cires. — Caoutchouc. — Vernis. — Celluloïde. p. 78. — Procédé pour rendre inodore le caoutchouc dévulcanisé, par le Dr E. Th. Brimer, p. 78. — Procédé pour obtenir des succédanés du caoutchouc et du gutta-percha, par le Dr August Foelsing, p. 78. — Procédé de fabrication de masses semblables au celluloïde, par The British Xylonite Co, p. 78. — Procédé pour la production d'une masse simulant le caoutchouc, par Dame Rosa Paulitschky et Floris Wüste, p. 78. — Procédé pour la production de masses plastiques, par Joseph Mensick, p. 78. — Procédé de préparation de la viscosse, par Cellulose Produits Co, p. 78. — Traitement de la viscosse, par Cellulose Produits Co, p. 78. — Caséine adhésive et procédé de préparation, par J. A. Just, p. 78. — Procédé pour la production d'un succédané du caoutchouc, par Carl Adolph Resen Steenstrup, p. 78. — Procédé pour la production de masses ressemblant au celluloïde, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, p. 78. — Procédé de préparation de masses cornées au moyen de caséine, par Adolf Spitteler et Wilhelm

Kirsche, p. 78. — Procédé pour obtenir des objets creux et des tubes en celluloïde, par Vereinigte Gelatine, Gelatoidfolien und Flitterfabriken S. G., p. 79. — Procédé pour obtenir des résines contenant du soufre, par Chemische Fabrik Gross-Weissandt, p. 79. — Préparation d'un succédané du caoutchouc, par M. Sherwin et H. M. Mathiesen, p. 79.

Essences. — Parfums. p. 79. — Procédé pour la préparation de la β -ionone, par Haarmann et Reimer, p. 79. — Procédé pour la production d'acétylionone, par Haarmann et Reimer, p. 79. — Procédé pour la production d'homologues de l'ionone, par Haarmann et Reimer, p. 79. — Procédé pour la production d'éther cyclocitralidénacétacétique (éther β -ionone-carbonique) et d'acide β -iononecarbonique, par Haarmann et Reimer, p. 79. — Procédé pour produire de l'aldéhyde benzoïque au moyen de benzine, par Küchler und Buff mit beschränkter Haftung, p. 79. — Procédé de fabrication d'essence de rose artificielle, par Schimmel et Cie, p. 79. — Procédé pour la préparation synthétique de parfums de fleurs avec emploi d'éther méthylique de l'acide anthranilique, par Schimmel et Cie, p. 79. — Procédé de fabrication d'alcools bivalents cycliques, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, p. 80.

Combustibles. — Eclairage. — Allumettes. p. 80. — Procédé de fabrication de cartouches de carbure de calcium, par Clemens Wiehner et Max Kandler, p. 80. — Procédé pour fabriquer des allumettes sans tête, par Paul Bergsoe, p. 80. — Procédé pour la production de corps à incandescence au moyen d'amiant, par Siegmund Saubermann, p. 80.

Brevets divers. p. 80. — Composition désinfectante, par W. Martin, p. 80. — Baking Powder, par J. A. Just, p. 80. — Baking Powder, par J. A. Just, p. 80. — Baking Powder, par J. A. Just, p. 80.

JUIN 1902. — 726^e Livraison

Revue de photographie, par M. A. Granger, p. 401.

Substances sensibles, p. 401.

Révélateurs, p. 401.

Renforceurs et réducteurs, p. 402.

Procédés positifs, p. 402.

Virages, p. 404.

Photographie des couleurs, p. 405.

Chimie photographique, p. 410.

Sur l'élimination par lavage à l'eau de l'hyposulfite de soude retenu par les papiers et les plaques photographiques, par MM. Lumière frères et A. Seyewetz, p. 412.

Sur l'emploi de divers oxydants pour la destruction de l'hyposulfite de soude, par MM. Lumière frères et A. Seyewetz, p. 416.

Modification au dosage rapide du manganèse dans l'acier, par M. Charles Ramorino, p. 419.

Du poids moléculaire moyen des acides gras fixes des matières grasses, par MM. Tortelli et A. Pergami, p. 420.

Revue des progrès réalisés dans l'étude chimique de la colophane, par M. M. Vèzes (suite et fin), p. 426.

Eclairage

Sur la lumière par incandescence à l'acétylène et la carburation de l'acétylène, par M. le Dr N. Caro, p. 444.

Quelques communications sur le gaz à l'eau, par M. Gerder, p. 448.

Contribution à la théorie de la lumière par incandescence au gaz, par M. le Dr G. P. Drossbach, p. 450.

Notice sur la formation de ferrocyanogène en partant d'eaux des usines à gaz, par M. Ed. Donath, p. 452.

Absorption de l'acide cyanhydrique du gaz d'éclairage, par A. Smiths, p. 452.

Explosifs

Recherches sur la nitrocellulose, par M. G. Lunge (*suite et fin*), p. 453.

Notes sur l'analyse des explosifs, par M. F. W. Smith, p. 464.

Nouvelle méthode pour le dosage de la nitrocellulose soluble dans le fulmicoton et les poudres sans fumée, par M. K. B. Quinan, p. 466.

Varia

(Nouvelle dioptrique des rayons visuels); Théorie nouvelle de la lunette de Galilée, par M. G. Quesneville, p. 469.

Académie des Sciences

Séance du 7 avril, p. 474.

Séance du 14 avril, p. 475.

Séance du 21 avril, p. 477.

Séance du 28 avril, p. 479.

Revue des brevets

Brevets pris à Paris

Métaux. — Fer et Acier. — Electro-Métallurgie, p. 81. — Procédé électro-métallurgique pour la production du fer, du manganèse et de leurs alliages, par Simon, p. 81. — Procédé de fabrication des aciers au moyen des carbures alcalino terreux, et notamment du carbure de calcium, par Bullier et la Société des carbures métalliques, p. 81. — Procédé de fabrication d'acier en four ouvert, par Smith Bedford et Société the Durham Steel et Iron Co, p. 81. — Procédé pour la fabrication de fonte pouvant être durcie par chauffage et refroidissement dans l'eau pure, par Hartwing, Schreier et Weidl, p. 81. — Procédé électrolytique pour décaper électrolytiquement des fers, fontes et aciers, par Marino, p. 81. — Perfectionnements dans la production directe du fer et de l'acier, par Twynam, p. 81. — Nouveau système de plaques de blindage, par Serve, p. 81. — Procédé de fabrication de ferro-alliages au moyen de scories métallurgiques, par Gin, p. 81. — Perfectionnements aux matières ou mélanges pour moules et noyaux de fonderie, par Denke et Brinkmann, p. 82. — Perfectionnements apportés dans la fabrication et dans la composition et à l'acier, par Fattelay, p. 82. — Procédé pour la fabrication de l'acier dans les fours Martin, par Goldschmidt, p. 82. — Perfectionnement à la fabrication du fer forgé, par Wassell, p. 82.

Métaux autres que le fer, p. 82. — Procédé pour enlever par voie électrolytique l'étain des déchets de fer blanc avec production simultanée d'énergie électrique, par Luis, p. 82. — Procédé de traitement des minerais auro-argentiques sulfurés complexes, par Hildt, p. 82. — Alliages d'aluminium et de magnésium exempts de pores et procédé de préparation, par Murmann, p. 82. — Procédé de chlorura-

tion avec le chlore libre des minerais sulfurés naturels ou après leur calcination, par Alvisi, p. 82. — Procédé de métallisation au moyen des métaux précieux, par Langhans, p. 82. — Fabrication d'oxyde de nickel par des minerais de nickel, par Siemens et Halske Gesellschaft, p. 82. — Procédé de nickelage de tous métaux, par Josset et Cinqualbre, p. 83. — Procédé pour appliquer sur métaux des colorations solides, brillantes, par voie galvanique, par Hennel, p. 83. — Procédé de traitement des minerais de nickel, par Herrenschmidt, p. 83. — Procédé pour souder l'aluminium ou ses alliages ou pour recouvrir l'aluminium ou ses alliages d'une couche d'un autre métal, par Schmidt, p. 83. — Nouveau procédé de traitement des minerais complexes sulfurés, par Worsey et Lancashire, p. 83. — Nouvel enduit irisé et procédé pour l'obtenir par galvanoplastie, sur cuivre, bronze et autres matières diverses, par Sainclair, p. 83. — Procédé d'extraction du bismuth, de ses minerais, par Eulert, p. 84. — Perfectionnement dans le traitement des minerais de zinc, par Taquet, p. 84. — Procédé pour extraire et réduire les métaux par électrolyse, par Frash, p. 84. — Procédé de traitement des minerais réfractaires, par Pohlé et Croasdale, p. 84. — Procédé pour le zingage par voie électrolytique froide, par Dr Ignace Zzirmay, p. 84. — Procédé électrolytique pour la précipitation de tous les métaux et alliages, de leurs solutions ainsi que du dépôt de tous les métaux ou alliages avec d'autres métaux, par Meurant, p. 84. — Procédé industriel de traitement des minerais de zinc par l'ammoniaque avec récupération de cet alcali et appareil qui permet de le réaliser, par Pinard, p. 84. — Alliage de nickel et de fonte, par Grunauer, p. 84. — Appareil à contre-courant destiné à retenir l'arsenic ou autres impuretés contenues dans les gaz de grillage de certains minerais, par Benker et Delplace, p. 84. — Production d'un alliage, par Hatmaker, p. 85. — Alliage d'aluminium à grande résistance, par Sallières, p. 85. — Composition pour soudure de l'aluminium, par Totten, p. 85. — Perfectionnements pour le traitement des minerais antimonio-sulfurés ou arsénio-sulfurés, par Gin, p. 85. — Procédé rapide d'étamage des corps creux tels que tubes de condenseurs, par Bertron, p. 85. — Perfectionnements à la fabrication de l'aluminium, par Soler, p. 85. — Traitement électrométallurgique des minerais de zinc et en particulier de la blende, par Tossizza, p. 85. — Matière soudante, par Adams et Sage, p. 85. — Procédé de traitement électrométallurgique des minerais de cuivre et d'autres métaux avec anodes insolubles dépolarisées, par Tossizza, p. 85. — Procédé perfectionné pour l'élimination du zinc des minerais sulfurés et l'extraction et la récupération du plomb, de l'argent et de l'or et d'autres métaux desdits minerais et d'autres minerais sulfurés, par Clancy et Luke Wagstoff Marsland, p. 85. — Procédé pour extraire des fers chromés naturels les oxydes de chromes, pour obtenir des sels solubles, par Société Clyde Chemical Co, p. 86. — Procédé de métallisation des tissus dans toute leur épaisseur, par Danilewski Tourchaninoff et Timonoff, p. 86. — Procédé de préparation du plomb argentifère et du zinc contenus dans les fumées des fours métallurgiques, par Havemann, p. 86. — Perfectionnements à la fabrication des bronzes résistants, par Guillemin, p. 86. — Procédé de fabrication du cuivre par voie électrolytique, par Torrès y Quevedo, p. 86. — Alliage nouveau ou perfectionné et procédé pour sa production, par Hewitt, p. 86. — Procédé d'extraction de l'or, par Gelder, p. 86.

Poudres et matières explosives, p. 86. — Procédé de préparation d'une poudre intermédiaire inflammable, très efficace pour les inflammations par l'électricité au moyen d'un simple courant d'induction, par Kandler, p. 86. — Perfectionnements dans les poudres sans fumée, par Société internationale Smokeless Powder and Dynamit Co, p. 87. — Perfectionnements aux explosifs, par Curtis, Smith, Metcalfe, Percy et Fuller, p. 87. — Nouvel explosif, par Société par action Prométhée, p. 87. — Nouveaux détonnants servant à amorcer la détonation d'explosifs, par Bielefeldt, p. 87. — Un nouveau produit explosif, par Norris, p. 87. — Perfectionnements apportés à la fabrication d'explosifs à base d'ammoniaque, par Volpert, p. 87. — Nouvelle détonations servant à amorcer les détonations d'explosifs, par Bielefeldt, p. 87. — Explosif puissant et procédé de fabrication, par Blomen, p. 87. — Nouvelle charge pour amorces et capsules fulminantes de toute nature, par Dr Bielefeldt, p. 88. — Cartouches amorphes de sûreté pour explosifs, par Kirsanow, p. 88. — Un nouveau genre d'explosif, par Da Silva, p. 88. — Procédé perfectionné pour la fabrication de poudre explosive, par Société dite Eastern Powder Co, p. 88.

Céramique et Verrerie, p. 89. — Procédé de production de pierres de grès artificiel résistant au feu et mauvaises conductrices de la chaleur, par Société Croizier, p. 89. — Nouvelle matière destinée à remplacer les émaux transparents ou opaques, par Goldscheider, p. 89. — Nouveau procédé pour renforcer le verre, par Lavollay, p. 89.

Photographie, p. 89. — Procédé de production de révélateurs photographiques stables à l'état solide, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 89. — Procédé d'émallage des papiers photographiques à base de gélatine et au citrate d'argent, par Tourtès, p. 89. — Plaques sensibles pour l'impression à l'encre grasse, par Henriot, p. 89. — Procédé de production d'images photographiques au moyen des leucobases des colorants de la série du triphénylméthane, par Gros, p. 89.

Eclairage et chauffage. — **Allumettes**, p. 90. — Procédé de production de gaz riches à l'aide de combustibles pauvres, par Turk et Actiengesellschaft Laichhammer, p. 90. — Nouveau genre d'allumettes sans phosphore à têtes combinées, par Dr Rosenfeld, p. 90. — Fils inaltérables tout préparés pour l'incandescence et leur procédé de fabrication, par Baron, p. 90. — Procédé et appareil pour enrichir les gaz de houille, par Mac Léon, p. 90. — Procédé pour augmenter le rendement en gaz d'eau dans les générateurs de gaz d'eau, par Société internationale Brevets Strache, Société anonyme, p. 90. — Procédé et appareils perfectionnés pour la fabrication du gaz à l'eau, par Krameis et Aarts, p. 90. — Perfectionnement dans les procédés et appareils de production du gaz à l'eau, par Raoul Pictet, p. 91. — Nouveau procédé de fabrication de coke métallurgique, par De Velna et Lefebvre, p. 91. — Procédé pour recueillir les produits accessoires des gaz provenant de fours à coke, par Heinemann, p. 91. — Perfectionnements dans les manchons à incandescence, par Société française de chaleur et de lumière, p. 91. — Procédé de gazéification (distillation à sec) pour la production de gaz d'éclairage, par Bayer et Wallanschet, p. 91. — Perfectionnements relatifs au traitement des combustibles et à la récupération des sous-produits, par Dr Naef, p. 92. — Combustible sans fumée pouvant

être rebrûlé plusieurs fois par von Hazdebrand, p. 92. — Procédé et appareil destiné à la fabrication de gaz pour l'éclairage et le chauffage et autres usages, par Schill, p. 92. — Briquettes de charbon exemptes d'agglutinant terreux et résineux, par Faucheur, p. 92.

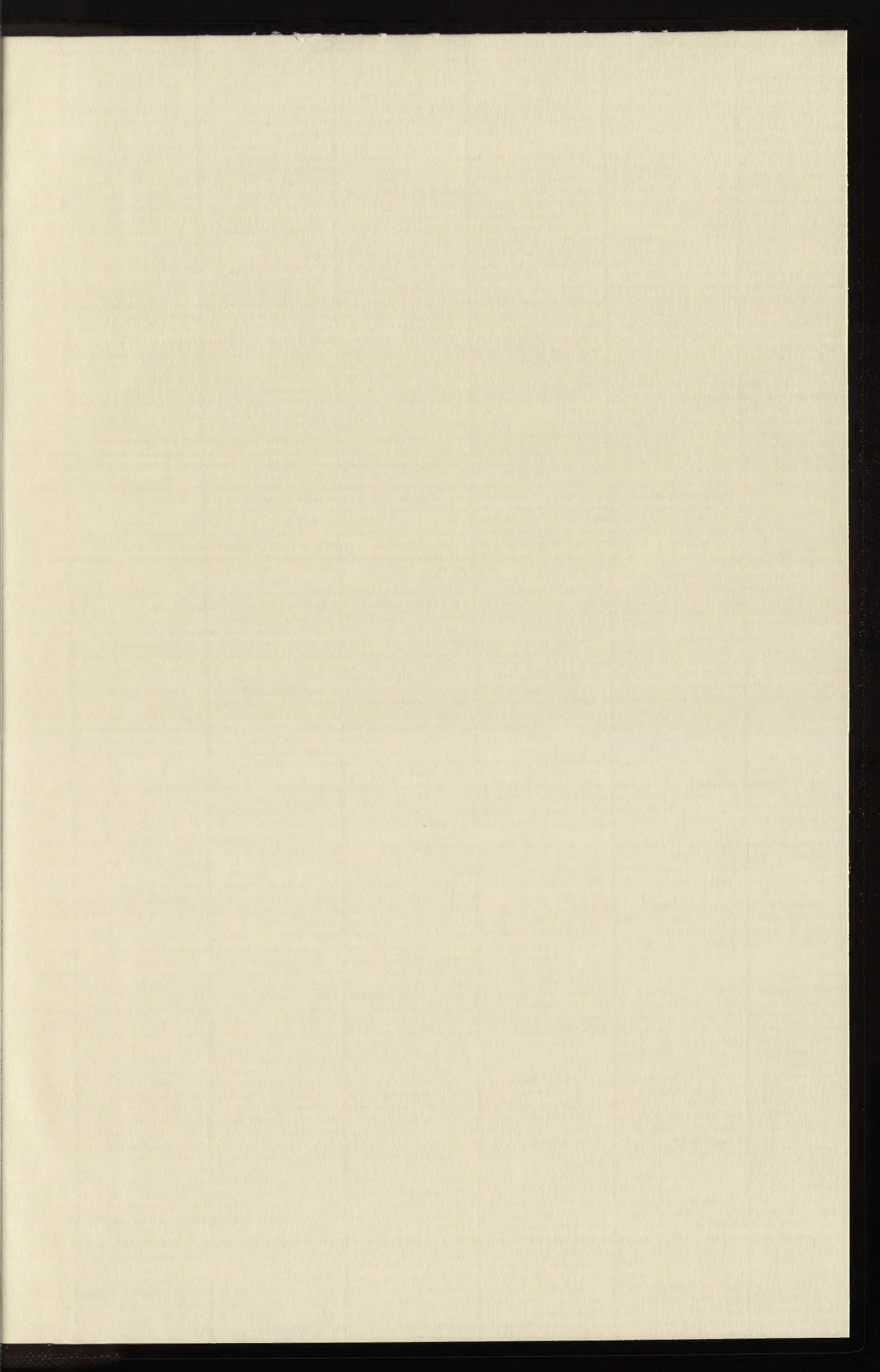
Matériaux de construction, p. 92. — Procédé de préparation de la chaux complètement éteinte, par Société Wachtel et Co, p. 92. — Amélioration dans la fabrication des pierres artificielles, par Thaarup et Dahlmann, p. 92. — Matériaux modernes de construction et leur mode de fabrication, par Biehler, p. 92. — Produit industriel imitant le bois, le marbre, les pierres, les verreries rubanées jaspées, etc., dit « Bois-cérame », par Olivier, p. 93. — La porphyre, nouvelle pierre artificielle, par Berthaut, p. 93. — Nouveau mastic à base de pierre dolomie calcinée, par Touya, p. 93. — Perfectionnements apportés à la fabrication des ciments d'oxychlorure et à leur mode d'emploi, par Tribes, p. 93. — Nouveau badigeon ou d'une peinture minérale, ignifuge, antiseptique et résistant aux acides, par Tribes, p. 93. — Procédé de fabrication matière isolante imperméable à la vapeur réfractaire et hydrofuge inattaquable aux acides, par Stocker et Zander, p. 93. — Procédé de fabrication d'un enduit isolant absolument hydrofuge et facile à poser par Zimmer, p. 93. — Procédé de fabrication de ciments et chaux, hydrauliques artificielles, peu alumineux, par Leduc, p. 93. — Matériaux de construction à base de silicate de magnésie, par Boad, p. 93. — Procédé pour la fabrication des pierres réfractaires en grès calcaires, par Boivie, p. 93. — Procédé pour la fabrication des ciments, par Passow, p. 94. — Perfectionnements dans la fabrication des matériaux réfractaires, par Friswell et la The British malite Co L., p. 94. — Procédé pour rendre les laitiers des hauts fourneaux propres à la fabrication des ciments, par Lœscher, p. 94. — Nouveau produit dénommé « Sidérolithe » pouvant être utilisé d'une façon générale pour toute construction, par Société de Lenchères et Co, p. 94. — Perfectionnements dans la fabrication des pierres artificielles, par Thorn, p. 94. — Procédé pour obtenir du bois artificiel, par Helbing, p. 94. — Procédé de déshydratation et de calcination des composés hydratés dans la fabrication du plâtre, par Cummer, p. 94. — Mode de production d'un ciment hydraulique, par Michaelis, p. 94. — Ciment carburé, par Serre et Oulmière, p. 94.

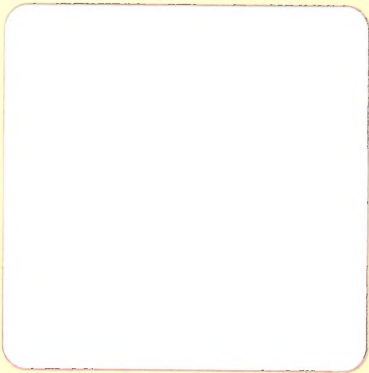
Produits chimiques. — **Electrochimie**, p. 94. — Procédé pour la production de nouvelles bases aromatiques, par Erdmann, p. 94. — Nouveau procédé de fabrication du camphre, par The Ampère Electro Chemical Co, p. 95. — Procédé de fabrication de dérivés de la naphtaline contenant de l'azote, par Compagnie parisienne de colorants d'aniline, p. 95. — Nouveau procédé de production de l'amidon de riz avec les brisures de riz ou de maïs, par Lecomte, p. 95. — Nouvelle matière (émeri artificiel) propre à polir ou à user et son mode de fabrication, par Général Electro-Chemical Co, p. 95. — Procédé de production du permanganate de potassium à l'aide de l'ozone, par Société anonyme des produits Bayer, p. 95. — Préparation des chlorates et perchlorates par électrolyse, par Charles Girard, p. 95. — Procédé de préparation des hydrates de peroxyde de calcium, de baryum, de magnésium, etc., par Jaubert, p. 95. — Préparation de chlorures et anhydrides d'acides carboniques, par Chemische Fabrik von Heyden Actiengesellschaft, p. 96. — Procédé de fabrication éco-

nomique du phosphore, par Frontin, p. 96. — Procédé pour la fabrication du phosphate de chaux et des aluminates alcalins par le phosphate d'alumine, par Frontin, p. 96. — Production de l'acide acétyl-phényllglycine-o carboxylique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 96. — Procédé pour la fabrication du celluloïd, par Zühl, p. 96. — Procédé indus-

trial de fabrication de la crème de tartre, par Baldy, p. 96. — Procédé et appareil perfectionné pour l'électrolyse, par The National Electrolytic Company, p. 96. — Procédé de production d'un composé de plomb oxydé, par Lee Bake, p. 96. — Sel de nickel perfectionné et procédé pour le produire, par Frash, p. 96.







GETTY CENTER LIBRARY



3 3125 00715 9102

